

N° d'ordre : 73

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Maurice TROUSSIER

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude
de la chloration du caoutchouc
et des produits de chloration partielle

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Mai 1954, devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

J. COLONGE

R. PÂRIS

Membres du Jury

1954

T H E S E S

présentées

à la Faculté des Sciences de l' Université de Lyon

pour obtenir

le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Maurice TROUSSIER

Ingénieur-chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CHLORATION DU CAOUTCHOUC
ET DES PRODUITS DE CHLORATION PARTIELLE.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 26 Mai 1954 devant la Commission d'examen

MM.: M. PRETTE

Président

J. COLONGE (
 ^)
 R. PARIS (
)

Membres du Jury

----0----



- UNIVERSITE DE LYON - - FACULTE DES SCIENCES

=====

Doyen

=====

M. DOUIN

Assesseur

=====

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT

DULAC

VANEY

MEUNIER

MM. SIRE

FROMAGEOT

LOCQUIN

de LARAMBERGUE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie

DOUIN, Botanique

SOLLAUD, Zoologie

DEJARDIN, Physique Générale

EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

THIBAUD, Physique Atomique

THORAL, Géologie

DOEUVRE, Chimie organique

CORDIER, Physiologie

PRETTRE, Chimie Industrielle

KUHNER, Botanique

COURTY, Chimie Physique

AUMERAS, Chimie

COLONGE, Chimie

MALECOT, Mécanique rationnelle

PARIS, Chimie Minérale

MENTZER, Chimie Biologique

BERNARD, Physique

VIRET, Géologie

JANIN, Physique

Maitre de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM:

MOUSSA, Physique

NIGON, Zoologie

MM. WAUTIER, Zoologie

BRACONNIER, Mathématiques

CUEILLERON, Chimie

M. BOUTILLIER, Minéralogie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure

STRIFFLING, Météorologie

PELLETIER, Géologie

Mme FLASSON, Zoologie

MM. GARRIGUES, Botanique

MESNARD, Physique

PENNANEAC'H, Mathématiques

MM. PIERRON, Chimie

GAUTHIER J., Chimie

MAZENOT, Géologie

GAUTHIER H., Géologie

MURET, Botanique

FLASSON, Zoologie

TRANCHAT, Physique

Secrétaire

=====

M. ROUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545913_0017

A MON MAÎTRE

A MES .PARENTS

A MA FEMME

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CHLORATION DU CAOUTCHOUC
ET DES PRODUITS DE CHLORATION PARTIELLE

I N T R O D U C T I O N

Le caoutchouc chloré est connu depuis fort longtemps puisque la première indication relative à ce produit remonte à 1801, date à laquelle Roxburgh ⁽¹⁾ obtenait une masse blanche non élastique en faisant passer du chlore dans une solution de caoutchouc dans le sulfure de carbone. Traun ⁽²⁾ fait la même observation en 1859. C'est à cette époque qu'apparaissent les premiers brevets relatifs à la fabrication de ce produit ^(3,4,5,6).

Mais il faut attendre 1888 pour voir la première étude vraiment scientifique de la chloration ⁽⁷⁾, et c'est seulement en 1915 que Peachey ⁽⁸⁾ met en évidence la remarquable stabilité chimique du caoutchouc chloré. Ce produit fait alors son apparition sur le marché sous le nom de Duroprène. Il est préparé par chloration d'une solution à 4% de caoutchouc dans le tétrachlorure de carbone et titre environ 65% de chlore. Depuis lors le caoutchouc chloré a pris une importance croissante. Fabriqué par de nombreuses firmes, il est utilisé dans les peintures anti-corrosives, les agents d'adhésion et les encres.

Bien que de nombreux essais aient été faits pour préparer ce produit directement à partir de la gomme naturelle ou du latex, le principal procédé de fabrication reste encore à l'heure actuelle l'action du chlore sur le caoutchouc en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Le caoutchouc chloré à refus titre environ 65% de chlore et se présente sous forme d'un produit blanc assez dur, non élastique, devenant plastique vers 100°. Soluble dans les hydrocarbures aromatiques, les solvants chlorés, le sulfure de carbone et les esters, il est insoluble dans les alcools, l'acétone, l'éther et les hydrocarbures aliphatiques. Ce produit possède une remarquable stabilité chimique. A température ordinaire, il n'est attaqué ni par les acides, ni par les bases minérales mêmes concentrées. La vapeur d'eau est sans action. Sous l'influence de la chaleur et de la lumière, le caoutchouc chloré perd de l'acide chlorhydrique, mais en quantité extrêmement faible jusqu'à 100° ^(9,10).

Par action ménagée du chlore sur le caoutchouc, il est possible d'obtenir des produits plus ou moins chlorés. Fraichement préparés, ceux-ci présentent des propriétés physiques intermédiaires entre celles du caoutchouc naturel et celles du caoutchouc chloré à refus. Malheureusement les caoutchoucs partiellement chlorés, en particulier ceux qui ont une faible teneur en chlore, font preuve d'une grande instabilité qui empêche tout emploi industriel.

De nombreuses études ont été faites pour élucider la structure du caoutchouc chloré, à la suite desquelles plusieurs formules ont été avancées. Nous retiendrons les suivantes :

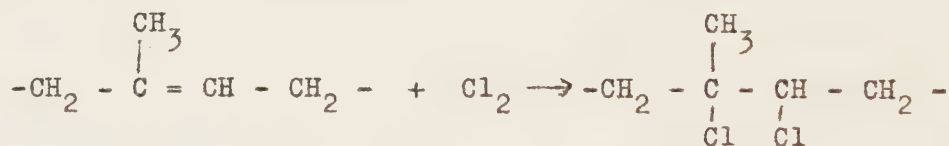
$(C_{10}H_{13}Cl_7)_n$ Peachey 1915 ⁽⁸⁾, Mac Gavack 1923 ⁽¹¹⁾ et Baxter 1936 ⁽¹²⁾

$(C_{10}H_{12}Cl_8)_n$ Kirchhof 1932 ⁽¹³⁾ et Nielsen 1933 ⁽¹⁴⁾

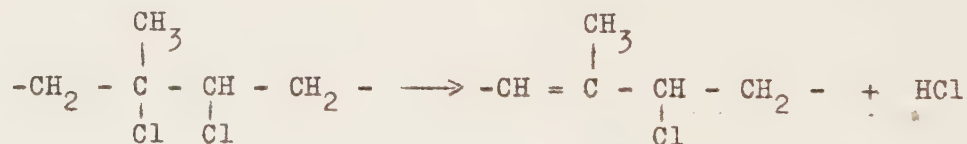
$(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$ Bloomfield 1943 ⁽¹⁵⁾ et Alliot 1952 ⁽¹⁶⁾

En 1932, Kirchhof ⁽¹³⁾ propose le mécanisme de chloration suivant:

- Dans le premier stade, le chlore se fixerait sur le caoutchouc par addition :



- Le composé dichloré formé, supposé instable, libérerait une molécule d'acide chlorhydrique en donnant un monochlorure éthylénique :

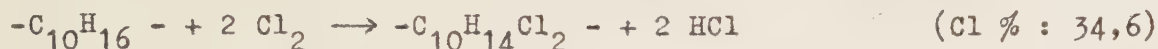


- Il y aurait ensuite nouvelle fixation de chlore et nouveau départ d'acide chlorhydrique et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un composé de formule $(C_{10}H_{12}Cl_8)_n$ en accord avec les résultats analytiques de l'auteur.

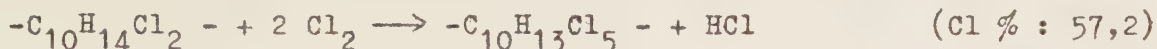
Cette hypothèse s'est avérée fausse à la suite des travaux de Bloomfield qui obtient en 1944 ⁽¹⁷⁾ par action du chlorure de sulfuryle sur le caoutchouc le dichlorure d'addition $-C_5H_8Cl_2-$ produit stable même à 80°.

Bloomfield, d'autre part, étudie la chloration du caoutchouc en solution dans le tétrachlorure de carbone à l'abri de l'air à 77° (¹⁵). Il montre par dosages de l'acide chlorhydrique formé que la fixation du chlore sur le caoutchouc obéit au mécanisme suivant :

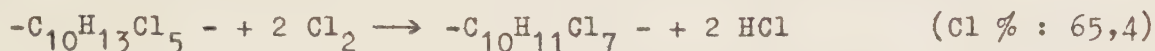
- Le chlore se fixe tout d'abord uniquement par substitution :



- Et y a ensuite à la fois réaction d'addition et de substitution :



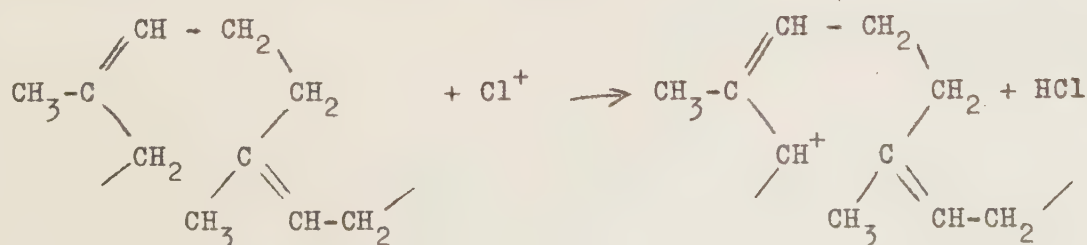
- Dans le stade final le chlore se fixe par substitution :

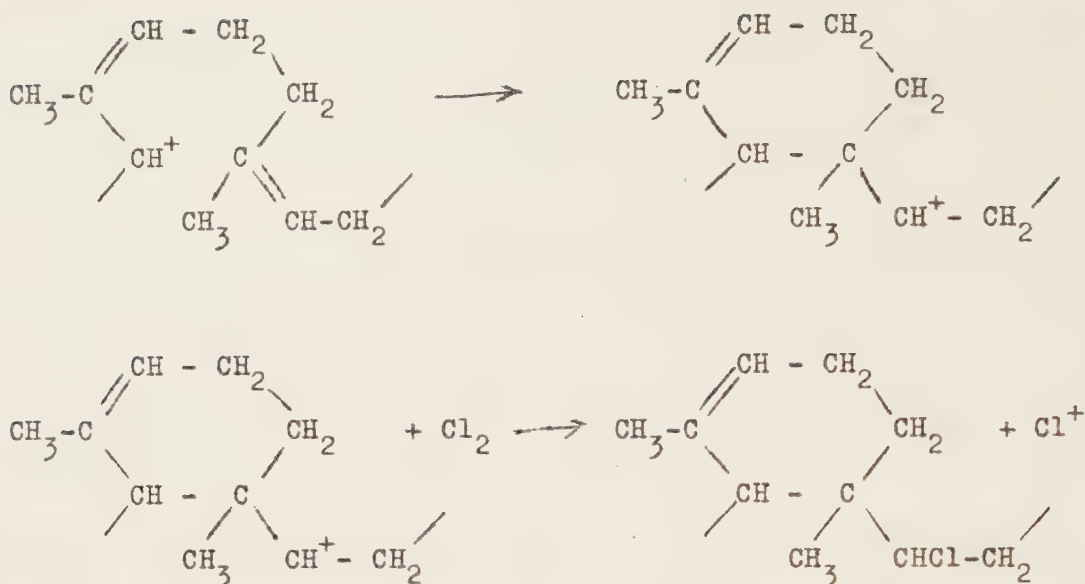


L'indice d'iode subit un abaissement anormal au cours de la première étape de la chloration et il devient nul à la fin de la seconde, bien que le chlore n'ait saturé que la moitié des doubles liaisons. Bloomfield suppose que les valeurs trop faibles de l'indice d'iode proviennent d'un empêchement stérique dû aux atomes de chlore. Il admet, en outre, la possibilité de réactions de cyclisation qui feraient disparaître une partie des doubles liaisons.

La même année, H et HJ. Staudinger (¹⁸) envisagent eux aussi des réactions de cyclisation inconnues. Ces auteurs, en effet, à la suite d'une étude comparée des viscosités spécifiques et des masses moléculaires de différentes fractions de caoutchouc chloré, concluent à un raccourcissement important, sous l'effet de la chloration, des chaînes de caoutchouc naturel. Ils supposent d'autre part l'existence de liaisons intermoléculaires et ne croient pas à l'homogénéité du caoutchouc chloré.

En 1946, Farmer (¹⁹) propose un mécanisme de cyclisation basé sur la réactivité α -méthylénique du caoutchouc :



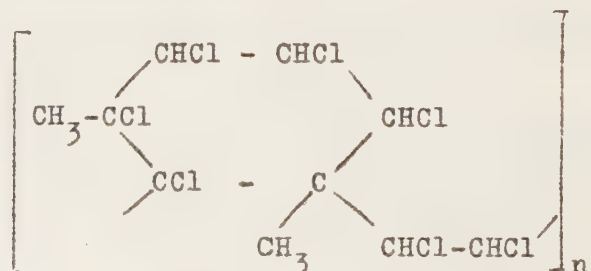


L'atome de chlore activé continuerait la réaction.

Quelques années plus tard, Van Amerongen, Koningsberger et Salomon (²⁰) montrent que les caoutchoucs peu chlorés sont hétérogènes dans leur composition. D'autre part, une étude de l'action de l'aniline sur ces produits leur permet de conclure que le chlore fixé au début de la chloration est allylique.

A la suite d'une étude infrarouge de caoutchoucs différemment chlorés, Salomon, Van der Schee, Katelaar et Van Eyk (²¹) concluent à un déplacement des doubles liaisons du caoutchouc qui deviendraient du type vinylique, et à l'existence de doubles liaisons de ce type même chez les caoutchoucs fortement chlorés.

En 1952, Alliot (¹⁶) reprend l'étude des caoutchoucs fortement chlorés en utilisant les méthodes de fractionnement, l'analyse élémentaire, l'osmométrie, la viscosimétrie et la spectrophotométrie infrarouge. Il démontre l'homogénéité des caoutchoucs complètement chlorés et confirme pour ceux-ci la formule $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_7)_n$ proposée par Bloomfield. En accord avec Delalande (²²), il attribue une structure cyclique au motif élémentaire des chaînes macromoléculaires :



L'année suivante, au cours de travaux sur l'ozonolyse des caoutchoucs partiellement chlorés, Ramakrishnan, Raghunath et Pande (^{22bis}) mettent en évidence quatre stades dans la chloration :

- La chloration commence par une attaque substituante de l'halogène. Il se produit concurremment des réactions de cyclisation.
- La cyclisation s'achève et la chloration se poursuit surtout par substitution.
- Il y a ensuite addition de chlore sur les doubles liaisons restantes.
- La chloration se termine par des réactions de substitution.

Ce rapide exposé suffit à montrer toute la complexité du problème de la chloration du caoutchouc. A l'heure actuelle, la structure du caoutchouc chloré à refus est assez bien connue et la plupart des produits commerciaux semble répondre à la formule $(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$. Par contre le mécanisme de la chloration est loin d'être entièrement élucidé et si beaucoup d'anomalies apparentes ont été expliquées par des réactions de cyclisation, reste à connaître la nature exacte de celles-ci. Et jusqu'ici toutes les réactions de cyclisation proposées relèvent surtout du domaine de l'hypothèse.

Aussi est-ce à l'étude des caoutchoucs partiellement chlorés que nous avons consacré nos recherches :

- Des produits plus ou moins chlorés ont été préparés suivant une technique bien définie (Chapitre I).
- Par fractionnement et dosage du chlore dans les différentes fractions, nous avons déterminé le degré d'homogénéité de ces produits (Chapitre II).
- Une étude viscosimétrique et osmométrique nous a donné des renseignements sur les variations de longueur des chaînes macromoléculaires au cours de la chloration (Chapitre III).
- Nous avons suivi, d'autre part, en fonction du degré de chloration, l'évolution des spectres infrarouges depuis le caoutchouc naturel jusqu'au caoutchouc complètement chloré, et obtenu par cette méthode des renseignements sur la structure des différents produits étudiés (Chapitre IV).
- Enfin, l'action de l'aniline sur des caoutchoucs plus ou moins chlorés nous a donné d'utiles indications quant à la position des atomes de chlore fixés au cours de la chloration (Chapitre V).

Ces travaux qui portent essentiellement sur les caoutchoucs partiellement chlorés font suite à ceux d'Allirot (¹⁶) sur les caoutchoucs

chlorés à refus. Nous avons suivi sensiblement le même plan d'étude que cet auteur et utilisé dans beaucoup de cas les mêmes techniques.

°
° °

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de Chimie Industrielle de l'Université de Lyon. Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Prettre, sous la direction duquel ces travaux ont été exécutés, pour ses conseils judicieux et la bienveillance qu'il nous a sans cesse témoignée.

Nous adressons tous nos remerciements à Messieurs les Professeurs Colonge et Pâris pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui de la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, et nous sommes heureux d'exprimer notre sincère gratitude à la Direction Générale de cette Société, à son Service Général des Recherches, et tout particulièrement à Monsieur LONG.

Il nous est agréable de remercier nos camarades de laboratoire et plus spécialement Messieurs Trambouze et Eyraud pour l'aide qu'ils nous ont apportée. Il nous faut accorder une mention toute particulière à Monsieur Alliot qui nous a initié aux techniques de recherches et nous a toujours prodigué ses conseils.

°
° ° °

Chapitre I

PREPARATION DE CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES

Pour qu'une étude comparée de caoutchoucs plus ou moins chlorés soit valable, il est nécessaire de préparer ces produits suivant un mode opératoire bien défini, celui-ci pouvant avoir une influence sur l'orientation de la réaction.

CHLORATION

Une solution de caoutchouc dans le tétrachlorure de carbone est soumise à l'action ménagée du chlore.

Dispositif de chloration -

Il comprend une bouteille d'azote, le générateur de chlore et le chloreur proprement dit.

Le générateur de chlore constitué par un poudrier contient du permanganate de potassium solide sur lequel vient couler de l'acide chlorhydrique concentré contenu dans une burette. Le chlore dégagé est desséché dans un barboteur à acide sulfurique.

Le chloreur est un ballon de 1 litre à trois tubulures latérales. Il est peint en noir afin d'éviter l'influence de la lumière. Il comporte un dispositif d'agitation, un thermomètre, un tube plongeant d'arrivée du chlore et un réfrigérant ascendant qui permet l'évacuation des gaz tout en condensant les vapeurs de solvant entraînées. Ces gaz sont ensuite dirigés sur un barboteur à eau qui retient l'acide chlorhydrique. Le chloreur est maintenu à la température désirée par immersion dans un bain-marie.

Préparation de la solution de caoutchouc -

La chloration est effectuée sur du "First Latex Crepe" en solution dans le tétrachlorure de carbone. On utilise des solutions de faible concentration, 1,5% en poids en général, car elles présentent, après dégradation, des viscosités peu élevées. Il est possible de réaliser ainsi

une meilleure répartition du chlore au sein de la masse réactionnelle.

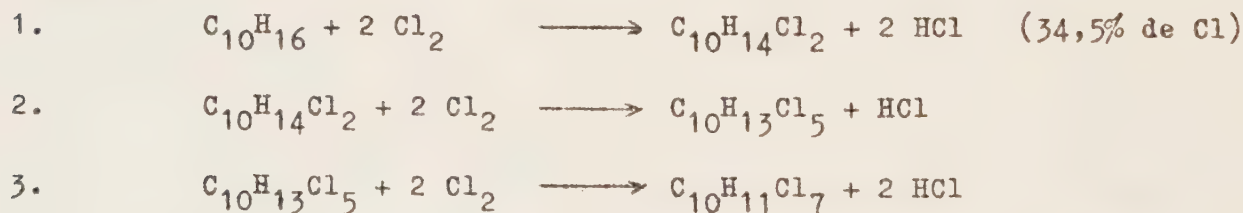
La dissolution du caoutchouc est impossible si on ne le soumet à la dégradation. Aussi fait-on circuler de l'air dans la masse réactionnelle à température d'ébullition (77°) selon le procédé Dyche-Teague ⁽²³⁾. Grâce à ce traitement oxydant qui dure vingt heures environ, on obtient une solution homogène suffisamment fluide pour la chloration.

Dans la plupart des préparations effectuées, nous partons de 12 g. de crêpe mis en solution dans 800 g. de tétrachlorure de carbone.

Chloration -

La solution de caoutchouc est versée dans le chloreur et la température réglée à l'aide d'un bain-marie. La chloration s'effectuant normalement à température ordinaire, on a avantage à se maintenir à 25°. Mais la réaction étant exothermique, il faut envoyer lentement le chlore dans la solution de caoutchouc. Un débit de l'ordre de 0,1 g./minute s'est révélé satisfaisant. Le gaz est en outre dilué de vingt fois son volume d'azote afin d'assurer une bonne dispersion dans la masse réactionnelle. La durée moyenne de l'opération est de deux heures. Après chloration on dégaze la solution par barbotage d'azote.

La quantité de chlore à mettre en jeu pour atteindre un taux de chloration déterminé est calculée à partir des réactions proposées par Bloomfield ⁽¹⁵⁾ :



Mais le taux de chlore ne peut être déterminé de façon précise que jusqu'à 34,5% ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$), car dans le premier stade seulement la réaction est totale et pratiquement instantanée.

Ainsi, au cours d'une préparation, nous avons envoyé 5 g. de chlore dans une solution de 12 g. de caoutchouc. D'après la réaction 1, nous devons obtenir un produit à 17,2% de chlore par fixation de 2,5 g. d'halogène sur les 12 g. de caoutchouc, et 2,5 g. de chlore doivent se dégager sous forme d'acide chlorhydrique. Des dosages de chlore et d'acide chlo-

hydrique ont montré que le titre moyen en halogène était de 17,4% et que les eaux de lavage des gaz sortants contenaient 2,45 g. de HCl. Ce qui est en bon accord avec les résultats présumés.

PURIFICATION des PRODUITS

Après chloration, la masse réactionnelle se présente sous la forme d'une solution brunâtre, plus ou moins trouble, qui contient à côté du caoutchouc chloré proprement dit, les impuretés du caoutchouc : produits oxygénés solubles dans l'acétone, protéines, cendres. D'autre part, il se forme souvent au cours de la chloration une petite quantité d'une phase insoluble qui semble provenir de réactions intermoléculaires.

Les matières insolubles sont éliminées par décantation. Le caoutchouc chloré est ensuite précipité par addition d'alcool méthylique ou éthylique en excès. Les impuretés oxygénées (molécules très dégradées plus ou moins oxydées) restent en solution.

Une fois séparé du solvant, le caoutchouc chloré se présente sous forme d'une masse blanche qui après nouvelle dissolution dans du toluène est fractionnée. Les dernières impuretés sont éliminées au cours de cette opération dont les conditions et les résultats seront exposés dans le prochain chapitre.

PRECAUTIONS GENERALES A PRENDRE DANS L'ETUDE

DES CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES

Les caoutchoucs partiellement chlorés et plus particulièrement ceux qui titrent moins de 35% de chlore, sont instables. A l'état solide ces derniers subissent dans l'espace de quelques jours des variations importantes qui rendent toute étude impossible. Aussi, est-il nécessaire de prendre certaines précautions pour assurer à ces produits la meilleure conservation possible. Il faut les maintenir en solution diluée, 2% au maximum, dans un endroit frais et à l'abri de la lumière. Toutes les manipulations et plus spécialement celles qui nécessitent le passage par l'état solide, doivent être rapides et effectuées à température ordinaire.

Il est possible d'assurer ainsi aux caoutchoucs partiellement chlorés une bonne conservation pendant un ou deux mois.

°
° °

Chapitre II.

DEGRE D'HOMOGENEITE DES CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES

Avant toute autre étude sur des hauts polymères, il convient de déterminer leur degré d'homogénéité. Ils peuvent être en effet constitués par des macromolécules différentes, non seulement par leurs dimensions, mais aussi par leur composition et leur structure. Les techniques d'analyse immédiate qui permettront de séparer un polymère en produits mieux définis, sont fondées sur des méthodes de fractionnement.

FRACTIONNEMENT

Le mode de fractionnement utilisé au cours de cette étude est la précipitation fractionnée qui permet de séparer des molécules de solubilités différentes au sein d'une même solution. La précipitation fractionnée est réalisée en ajoutant graduellement à la solution un précipitant qui diminue le pouvoir solvant du milieu vis à vis des molécules dissoutes. Lorsque l'on en a ajouté une certaine quantité, les molécules les moins solubles précipitent et sont séparées par décantation sous forme de coacervat (première fraction). En répétant la même opération, on sépare de nouvelles fractions jusqu'à ce que les molécules les plus solubles soient précipitées à leur tour (dernière fraction).

Lors d'un fractionnement, plusieurs cas peuvent se présenter :

- Le plus simple est celui où le polymère est formé de molécules de constitution identique, mais de longueur variable (c'est approximativement le cas pour la plupart des polymères). Nous séparons alors des fractions de masse moléculaire moyenne différente. En effet, la solubilité est d'autant plus faible que les dimensions des macromolécules sont plus grandes.
- Un cas plus complexe est celui où se trouvent en présence deux types de polymères A_n et B_p , n et p représentant le degré de polymérisation. Nous pouvons avoir des solubilités très différentes pour des molécules des deux types ayant le même degré de polymérisation, c'est-à-dire lorsque $n = p$, de sorte que les plus longues molécules d'un des polymères sont plus solubles

que les plus courtes de l'autre. Dans ce cas, la séparation des deux polymères par un fractionnement est possible. Les premières fractions contiendront le polymère le moins soluble et les dernières fractions, l'autre polymère. La séparation devient à nouveau possible dans le cas où les deux types de molécules ont sensiblement la même solubilité pour un même degré de polymérisation, mais où n est compris entre a et b , et p entre c et d avec $b < c$.

- Dans les autres cas, le fractionnement ne permet pas d'isoler des espèces chimiques pures. Mais étant donné les différences que présentent toujours deux polymères de constitution non identique dans leur solubilité et dans leurs dimensions macromoléculaires, le rapport pondéral de chaque polymère dans les fractions sera généralement variable. L'analyse de ces fractions mettra donc en évidence une hétérogénéité dans tous les cas et permettra de déterminer approximativement les propriétés des polymères en présence.

Fractionnement des caoutchoucs partiellement chlorés -

Nous avons vu, au chapitre I, qu'après chloration nous éliminons une partie des impuretés du caoutchouc partiellement chloré par décantation de la masse réactionnelle, puis précipitation du haut polymère par un excès d'alcool. Nous obtenons alors une masse blanche que nous dissolvons à nouveau par le toluène, de façon à obtenir une solution de concentration voisine de 5%. C'est cette solution que nous soumettons au fractionnement. Le toluène convient bien à cette opération, car il est assez peu volatil et sa densité suffisamment faible (0,87) pour permettre une bonne précipitation des macromolécules. Les fractions obtenues par additions successives d'alcool éthylique à la solution ci-dessus sont purifiées par dissolution dans du sulfure de carbone et nouvelle précipitation dans un excès d'alcool. Elles sont ensuite séchées une heure sous vide et remises en solution dans du sulfure de carbone (solutions à 2%). Les caoutchoucs peu chlorés, très instables à l'état solide, peuvent être ainsi conservés un mois ou deux sans subir de détérioration sensible : teneurs en chlore et spectres infrarouges ne varient pas. Le sulfure de carbone qui est très volatil présente l'avantage de pouvoir s'éliminer facilement et surtout complètement au moment de l'utilisation du haut polymère. Il suffit pour cela de laisser évaporer sur lame de verre une certaine quantité

de la solution sulfo-carbonée. On obtient ainsi un film mince d'où le solvant s'élimine complètement en une dizaine d'heures à l'air libre.

Remarque - Quoique ce ne soit pas là son principal but, le fractionnement permet une purification poussée des caoutchoucs chlorés. En effet, au cours des différentes précipitations effectuées, les dernières impuretés solubles dans l'alcool sont éliminées. D'autre part, les impuretés insolubles dans l'alcool et solubles dans les solvants des caoutchoucs chlorés, mais qui présentent néanmoins un degré de solubilité différent, se rassemblent soit dans la première, soit dans la dernière fraction. Aussi, pour les opérations nécessitant des produits d'une grande pureté (analyse infra-rouge par exemple), on aura intérêt à n'utiliser, chaque fois que cela sera possible, que les fractions moyennes. Il est d'ailleurs possible d'effectuer le fractionnement de manière telle que première et dernière fractions soient peu importantes.

DOSAGE du CHLORE

Le chlore est dosé par semi-microanalyse selon la méthode de Parr⁽²⁴⁾. Celle-ci consiste à minéraliser dans une bombe en nickel avec joint d'aluminium, 20 à 50 mg. de substance par le mélange suivant :

- 2 g. de peroxyde de sodium
- 0,2 g. de nitrate de potassium
- 0,2 g. d'amidon

La substance pesée au 1/20ème de mg. est mélangée intimement aux réactifs et placée dans la bombe. Cette dernière est alors portée sur une petite flamme qui vient lécher la partie inférieure. Au bout d'une minute environ, des crépitements se font souvent entendre. Ils indiquent la fin de la minéralisation. S'ils n'ont pas été perçus, le chauffage est poursuivi pendant deux minutes. Après refroidissement, la bombe est ouverte et la substance minérale est recueillie par lavages à l'eau dans un bécher de 100 cm³. La solution obtenue est chauffée quelques minutes à douce ébullition de façon à décomposer le peroxyde de sodium en excès. On ajoute ensuite 2,5 cm³ d'acide sulfurique Merck en évitant les projections. Il suffit alors de doser les ions Cl⁻ dans la solution.

Le dosage de chlore est effectué potentiométriquement par le nitrate d'argent N/25. Plutôt que d'utiliser l'électrode de référence au calomel,

qui risque d'introduire des ions Cl^- dans la solution à doser, nous avons préféré l'électrode à iodure d'argent préconisée par Alliot (¹⁶). Elle est préparée en ajoutant de l'iodure d'argent dans une solution à 10% de nitrate de potassium. Dans la solution ainsi préparée plonge une lame d'argent. L'électrode de titrage est en argent. Les deux électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiomètre. Avec ce dispositif les sauts de potentiel sont d'une importance telle que l'on peut apprécier le point équivalent avec une précision bien supérieure à celle de la burette.

La burette au 1/20ème de cm^3 que nous utilisons a été corrigée par un étalonnage. De plus, toute la verrerie a été étalonnée. Un dosage à blanc des réactifs de minéralisation a permis de déterminer leur teneur en chlore. Dans ces conditions, la précision du dosage volumétrique vérifiée sur une solution N/25 de KCl est de l'ordre de 0,3 %.

Remarque - Il faut éviter d'effectuer le dosage en présence d'une lumière trop vive qui peut amener la transformation du chlorure d'argent précipité et par suite perturber la courbe des variations du potentiel.

HETEROGENEITE DES CAOUTCHOUCS PEU CHLORES

HOMOGENEITE DES CAOUTCHOUCS PLUS CHLORES

Un certain nombre de caoutchoucs partiellement chlorés ont été préparés et fractionnés. Les dosages de chlore effectués sur les différentes fractions obtenues nous apportent les résultats suivants (Tableau I).

TABLEAU I

Fraction	Poids	Teneur en chlore
<u>Echantillon I.</u>		
Fraction 1	1,13 g (12,6 %)	31 %
Fraction 2	2,63 g	5,3 %
Fraction 3	2,95 g	7 %
Fraction 4	2,22 g	6 %
	<u>8,93 g</u>	Titre moyen: 9,2 %

<u>Echantillon II.</u>		
Fraction 1	3,38 g (32,4 %)	33 %
Fraction 2	4,05 g	9 %
Fraction 3	1,95 g	12 %
Fraction 4	1,03 g	8,5 %
	10,41 g	Titre moyen: 17,4%
<u>Echantillon III.</u>		
Fraction 1	11 g. (61 %)	33 %
Fraction 2	3 g.	18 %
Fraction 3	4 g.	13,5%
	18 g.	Titre moyen: 26 %
<u>Echantillon IV.</u>		
Fraction 1	12 g. (72 %)	32 %
Fraction 2	2,75 g.	21,5 %
Fraction 3	1,92 g.	14 %
	16,67 g.	Titre moyen: 28,3 %
<u>Echantillon V.</u>		
Fraction 1	3,17 g.	36 %
Fraction 2	5,30 g.	36,2 %
Fraction 3	4,90 g.	36,1 %
Fraction 4	2,65 g.	36,1 %
Fraction 5	3,00 g.	34 %
<u>Echantillon VI.</u>		
Fraction 1	3,76 g.	38,5 %
Fraction 2	3,27 g.	39 %
Fraction 3	7,34 g.	39 %
Fraction 4	4,04 g.	38 %

<u>Echantillon VII.</u>		
Fraction 1	6,48 g.	44,5 %
Fraction 2	2,90 g.	44,3 %
Fraction 3	4,63 g.	44,5 %
Fraction 4	4,31 g.	43 %

Remarques -

a) Les fractions 1 des échantillons III et IV sont très importantes par rapport aux autres fractions. Ceci provient de ce que ces fractions sont respectivement constituées par des produits de constitution chimique presque identique et par suite de solubilité peu différente. En conséquence, une faible addition d'alcool les précipite alors que pour précipiter ensuite les fractions 2 et 3, il faut des additions relativement importantes.

b) Le poids d'un échantillon obtenu en faisant la somme des poids des différentes fractions ne correspond pas à la quantité de caoutchouc mise en jeu initialement (12 g.). En effet, le fractionnement des produits n'est effectué souvent que sur une partie de la masse réactionnelle. De plus, le fractionnement n'est pas quantitatif. Il y a des pertes assez faibles au cours des précipitations successives. Mais elles sont régulièrement réparties. Aussi n'avons-nous pas à en tenir compte dans cette étude.

Nous constatons tout d'abord en accord avec Van Amerongen et ses collaborateurs ⁽²⁰⁾, que les caoutchoucs peu chlorés sont fortement hétérogènes. En effet, les échantillons I, II, III et IV contiennent des fractions de teneurs en chlore très différentes. Au cours du fractionnement, ce sont les produits les plus chlorés qui précipitent les premiers : ce sont donc les moins solubles. Mais, d'autre part, pour les échantillons I et II, la fraction 2 est moins chlorée que la fraction 3. Cette anomalie peut facilement s'expliquer. En effet, après séparation de la fraction 1 nous nous trouvons en présence de caoutchoucs de teneurs en chlore peu différentes. Par suite, au cours de leur fractionnement, les différences de

solubilité dues aux différences de composition chimique étant faibles, l'influence du degré de polymérisation devient prépondérante et une fraction à 5,3 % de chlore peut précipiter avant une fraction à 7 %.

D'autre part, les fractions 1 des échantillons I, II, III et IV ont des teneurs en chlore très voisines (respectivement 31, 33, 33 et 32 %) alors que les teneurs moyennes de ces échantillons sont très différentes (9,2, 17,4, 26 et 28,3 %). Ce qui varie d'un échantillon à l'autre c'est l'importance relative de la fraction 1. Nous avons mis en évidence ce phénomène graphiquement (figure 1) en portant en abscisses les teneurs moyennes en chlore des échantillons et en ordonnées les rapports :

$$\frac{\text{Poids Fraction 1}}{\text{Poids Echantillon}} \cdot 100$$

A mesure que la chloration se poursuit, il se forme une quantité de plus en plus importante de produits titrant entre 30 et 35 % de chlore. Et la courbe construite montre que vers 35% de chlore (2 Cl/10 C), un caoutchouc chloré doit être sensiblement homogène.

Mais les fractions 1 elles-mêmes ne sont pas homogènes. Il est difficile, en effet, d'arrêter la précipitation en un point précis. En outre, au cours de la décantation, une proportion non négligeable de molécules solubles, est entraînée. Par suite, les teneurs en chlore données pour les fractions 1 sont encore des moyennes. Pour connaître la teneur en chlore maximum des échantillons étudiés, les fractions 1 des échantillons II, III et IV sont à nouveau fractionnées. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau II.

Il en ressort que les teneurs maximum en chlore des échantillons étudiés sont comprises entre 34 et 35 % (2 Cl/10 C), quelle que soit leur teneur moyenne en chlore. Ce résultat vient confirmer les conclusions précédentes.

L'homogénéité des caoutchoucs titrant plus de 35 % de chlore est vérifiée par l'étude des échantillons V, VI et VII qui titrent sensiblement 36, 39 et 44% de chlore moyen. Les différentes fractions d'un même échantillon ont des teneurs en halogène très peu différentes (Tableau I). Quant aux caoutchoucs plus fortement chlorés, leur homogénéité a été mise en évidence dans ce laboratoire par Alliot (¹⁶,²⁵).

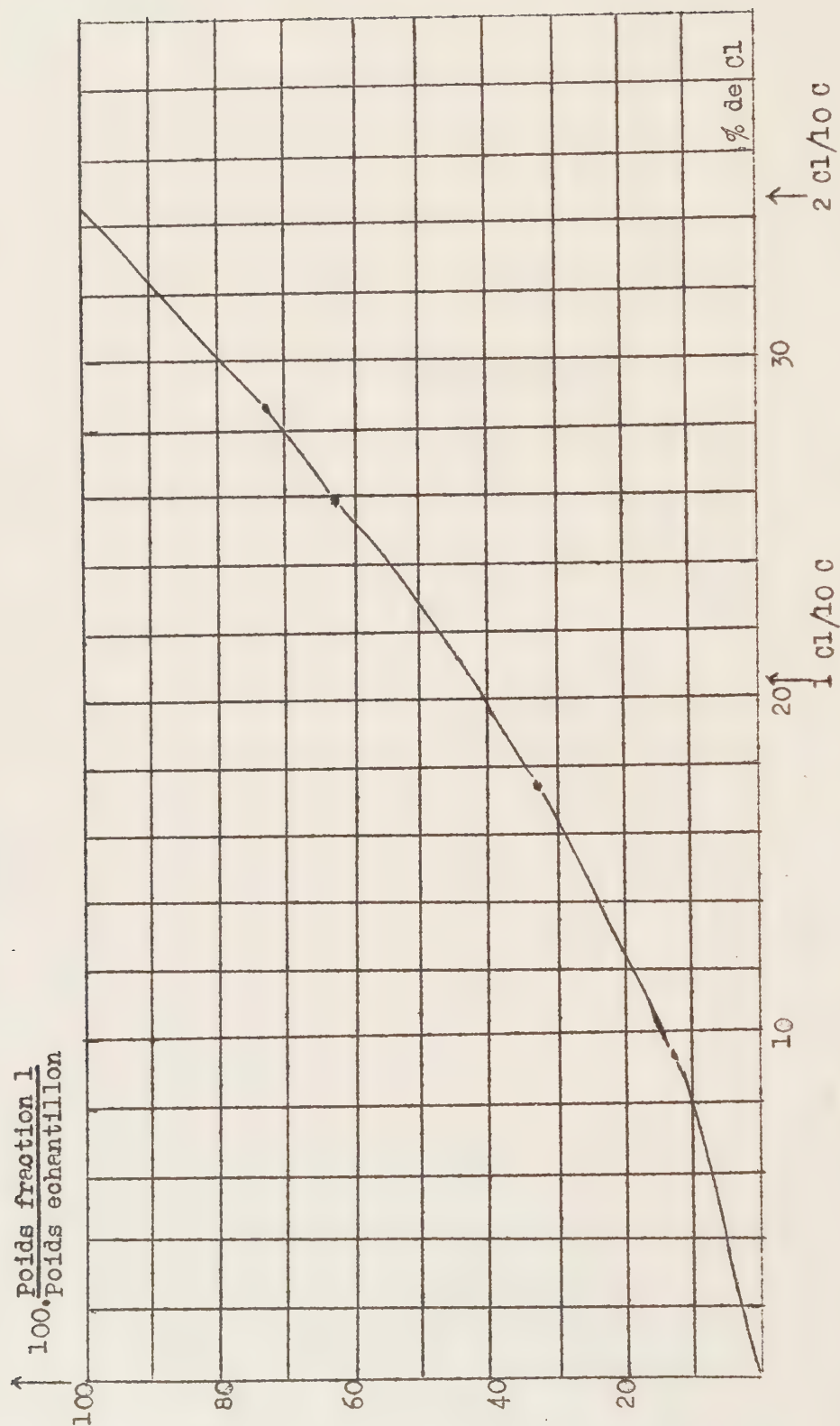


Figure 1- Hétérogénéité des caoutchoucs peu chlorés,

Remarque - Nous constatons que les premières et surtout les dernières fractions ont souvent un titre en chlore légèrement inférieur à celui des autres fractions. Ceci peut être dû à la présence d'impuretés.

En résumé, les caoutchoucs à moins de 35% de chlore sont fortement hétérogènes et contiennent tous des produits titrant sensiblement 35 % de chlore à côté de produits beaucoup moins chlorés.

Les caoutchoucs à plus de 35 % de chlore sont sensiblement homogènes. Notons que le point 35% de chlore (2 Cl/10 C) qui correspond vraisemblablement à un changement net de la vitesse de chloration, marque aussi la fin du premier stade :



dans le mécanisme de chloration proposé par Bloomfield.

TABLEAU II

Ech.II-Fr.1	(Fr.1'	0,7 g	34,2% Cl
	(Fr.2'	2,4 g	
Ech.III-Fr.1	(Fr.1'	4 g	34,5% Cl
	(Fr.2'		33 % Cl
	(Fr.3'		29 % Cl
Ech.IV-Fr.1	(Fr.1'	7 g	34 % Cl
	(Fr.2'	5 g	29,5% Cl
			(Fr.1" 1 g. 34,8% Cl (Fr.2"

Chapitre III

DIMENSIONS MOLECULAIRES DES CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES

VARIATIONS DE VISCOSITE AU COURS DE LA CHLORATION

La viscosité d'une solution dépend essentiellement des dimensions des macromolécules dissoutes. Aussi l'étude des variations de viscosité au cours de la chloration pourra-t-elle apporter d'utiles renseignements sur les variations de dimensions moléculaires.

Nous ferons intervenir au cours de cette étude les notions de viscosités relative et intrinsèque. La viscosité relative d'une solution est donnée par l'expression $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o}$ où η_o est la viscosité du solvant et η celle de la solution. η_o et η sont déterminés par les temps d'écoulement du solvant et de la solution dans un viscosimètre et peuvent être exprimés en secondes. Pour un même polymère en solution dans un même solvant, nous avons la relation $L \eta_r = [\eta] c$, valable pour les faibles concentrations et où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque. Cette valeur est caractéristique du polymère par rapport au solvant à une température donnée.

Nous reprendrons plus en détail dans la suite de ce chapitre ces notions de viscosité relative et viscosité intrinsèque, et nous justifierons la relation $L \eta_r = [\eta] c$.

Mode opératoire -

Une solution de crêpe dans le tétrachlorure de carbone de concentration donnée est chlorée suivant le processus habituel à 25° (chapitre I). La réaction du chlore étant au début de la chloration totale et pratiquement instantanée, la teneur moyenne en chlore du caoutchouc est déterminée à tout instant par la quantité d'halogène mise en jeu.

Les mesures de viscosité sont effectuées à l'aide d'un tube fin plongeant verticalement dans la masse réactionnelle. La solution est aspirée et l'on mesure le temps d'écoulement entre deux repères. La vis-

cosité du tétrachlorure de carbone a été déterminée au préalable dans des conditions identiques de température, pression, agitation.

Les variations de viscosité ne peuvent être suivies avec précision que jusqu'à 35% de chlore. Au-delà, il est impossible de déterminer la teneur en chlore exacte du caoutchouc : la réaction du chlore, très rapide dans le premier stade de la chloration devient ensuite beaucoup plus lente. En outre, il n'y a plus uniquement réaction de substitution mais aussi réaction d'addition. Aussi ne dépassons-nous 35% de chlore que pour connaître l'allure générale des variations au-delà de ce point.

Cette étude porte sur trois solutions de caoutchouc dont les caractéristiques sont réunies dans le Tableau III.

TABLEAU III

Solution	Concentration en poids	Viscosité relative initiale de la solution	Viscosité intrinsèque initiale du caoutchouc
1	0,5 %	4,04	2,80
2	0,5 %	2,31	1,67
3	1 %	5,52	1,71

Résultats -

Les variations de viscosité au cours de la chloration sont représentées graphiquement (figure 2). Nous portons en abscisses le taux moyen de chlore du caoutchouc et en ordonnées la viscosité relative de la solution.

Nous constatons tout à fait au début de la chloration une chute assez brusque de viscosité. Celle-ci décroît ensuite plus lentement jusqu'à une teneur en chlore du caoutchouc voisine de 35 % (2 Cl/10 C). Après un palier la viscosité a tendance à remonter légèrement.

Interprétation des résultats -

La chute rapide de viscosité qui se produit dès l'envoi de chlore est provoquée par des phénomènes de dégradation. Il a été montré, en effet, dans une étude antérieure faite en collaboration avec Alliot, que des

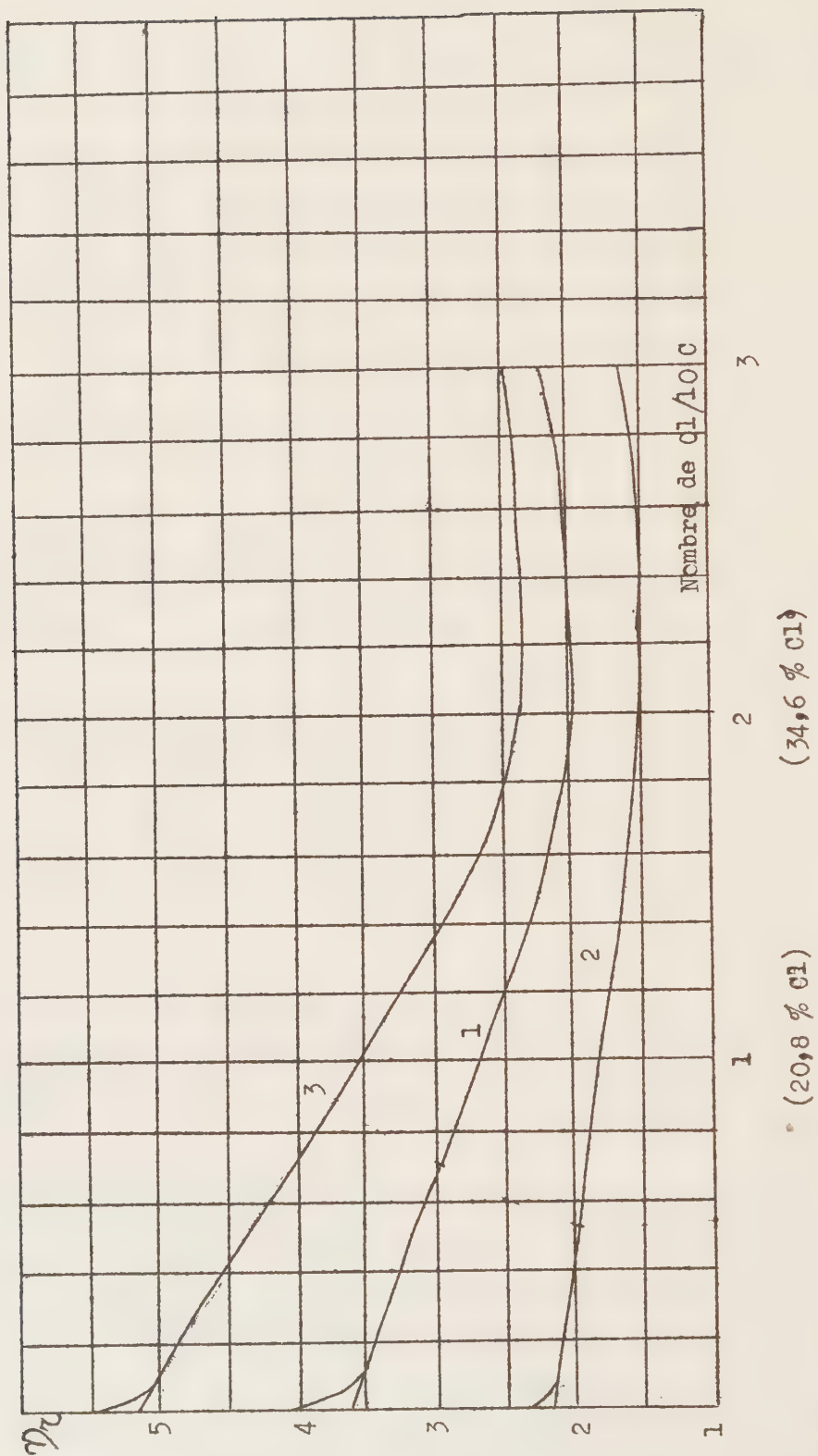


Figure 1 - Variations de viscosité au cours de la chloration.

traces de chlore envoyées dans une solution de caoutchouc provoquaient un brusque abaissement de viscosité dû à des réactions de dégradation. Il a été montré en outre que ces réactions de dégradation ne se poursuivaient pas lors d'un nouvel envoi de chlore. Il en résulte que la décroissance régulière de viscosité jusqu'à 35% de chlore environ n'est plus due à des phénomènes de dégradation; mais à une modification dans la structure des macromolécules provoquant un raccourcissement important de celles-ci. Ceci confirme l'hypothèse avancée par différents auteurs, de réactions de cyclisation intervenant au cours de la chloration.

De quel ordre est ce raccourcissement des macromolécules ? Il est possible d'en avoir une idée en calculant les variations de viscosité intrinsèque provoquées par la chloration. Pour éliminer l'influence des phénomènes de dégradation du début, il suffit, dans chaque cas, d'extrapoler jusqu'à l'axe des ordonnées la partie linéaire des courbes, ce qui nous donne une viscosité initiale théorique η_{r2} inférieure à la viscosité initiale vraie η_{r1} . D'autre part, le palier situé vers 35% de chlore nous fournit la viscosité minima η_{r3} .

Les viscosités relatives η_{r1} , η_{r2} , η_{r3} , ainsi que les viscosités intrinsèques correspondantes $[\eta]$, $[\eta_2]$, $[\eta_3]$ et les rapports $\frac{[\eta_1]}{[\eta_2]}$, $\frac{[\eta_2]}{[\eta_3]}$ sont portés dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

Solution	η_{r1}	$[\eta]$	η_{r2}	$[\eta_2]$	η_{r3}	$[\eta_3]$	$\frac{[\eta_1]}{[\eta_2]}$	$\frac{[\eta_2]}{[\eta_3]}$
1 (0,5%)	4,04	2,80	3,67	2,62	1,94	1,33	1,07	1,97
2 (0,5%)	2,31	1,67	2,23	1,61	1,48	0,78	1,04	2,06
3 (1 %)	5,52	1,71	5,11	1,63	2,32	0,845	1,05	1,94

Remarquons tout d'abord que pour les opérations effectuées, les phénomènes de dégradation au début de la chloration sont assez peu importants. Le rapport $\frac{[\eta_1]}{[\eta_2]}$ est, en effet, dans chaque cas, peu différent

de 1.

D'autre part, le rapport $\frac{[\eta_2]}{[\eta_3]}$, représentatif de la diminution de viscosité intrinsèque causée par la chloration proprement dite est, dans chaque opération, très voisin de 2. Il s'ensuit que :

- les variations structurales que subit le caoutchouc dans le premier stade de la chloration ne sont influencées ni par le degré de dégradation, ni par la concentration (tout au moins pour les faibles valeurs de celle-ci).

- la viscosité intrinsèque diminuant de moitié, le raccourcissement des macromolécules est considérable.

Cette étude, tout en nous apportant d'utiles renseignements sur le début de la chloration, a surtout une valeur qualitative. En effet :

- les viscosités ne peuvent être déterminées avec beaucoup de précision: on ne peut maintenir au cours d'une chloration des conditions toujours rigoureusement identiques.

- durant le premier stade de la chloration, nous sommes à tout instant en présence de molécules très différentes par leurs dimensions et leur composition chimique, conditions peu favorables pour une étude viscosimétrique.

Aussi, avons-nous été amené à étudier, non plus les variations de viscosité au cours de la chloration, mais l'évolution de la relation viscosité-masse moléculaire du caoutchouc naturel au caoutchouc chloré à refus.

RELATIONS VISCOSITE - MASSE MOLECULAIRE ⁽⁺⁾

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'un haut polymère est reliée à la masse moléculaire M par la relation générale, proposée par Kuhn ⁽²⁶⁾

$$[\eta] = K M^\alpha$$

où K et α sont les constantes caractéristiques du polymère par rapport à un solvant donné.

(+) Les techniques utilisées dans cette étude sont celles d'Allirot ⁽¹⁶⁾. Nous avons en outre emprunté à cet auteur les résultats concernant les caoutchoucs chlorés à refus.

Nous nous proposons de suivre les variations de ces constantes à 25° lorsque l'on passe du caoutchouc naturel au caoutchouc complètement chloré.

La viscosité d'une solution dépend essentiellement des dimensions des macromolécules dissoutes et par suite de leur poids. La viscosité est donc liée à une masse moléculaire que l'on désigne M_p (masse moléculaire pondérale). La pression osmotique d'une solution dépend du nombre de molécules dissoutes par unité de volume. Elle permet de déterminer la masse moléculaire numérale M_n . La distinction entre ces deux masses moléculaires M_p et M_n a été faite par Lansing et Kraemer (27-28).

Pour pouvoir établir une relation $[\eta] = K M^\alpha$ valable, il faut que l'on ait pour un polymère donné $M_p \sim M_n$, ce qui n'est exact que lorsque l'on a affaire à des macromolécules de dimensions peu différentes. D'où la nécessité de n'opérer que sur des produits fractionnés.

Viscosimétrie -

La viscosimétrie est basée sur la détermination de la viscosité intrinsèque, désignée par le symbole $[\eta]$. Cette valeur est la limite, lorsque la concentration c tend vers 0, de l'expression

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{c} \quad (1)$$

dans laquelle η_0 est la viscosité du solvant pur et η la viscosité d'une solution de concentration c du polymère étudié. Les viscosités sont généralement exprimées en secondes et les concentrations en grammes de polymère pour 100 cm³ de solution.

En posant $\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r$ (viscosité relative), l'expression (1) devient $\frac{\eta_r - 1}{c}$.

La viscosité intrinsèque peut être déterminée par une expression différente. En effet, $\eta_r - 1$ est un infiniment petit quand c tend vers 0. C'est le premier terme du développement de :

$$L [(\eta_r - 1) + 1] = L \eta_r = (\eta_r - 1) - \frac{(\eta_r - 1)^2}{2} + \frac{(\eta_r - 1)^3}{3} \dots$$

$\frac{\eta_r^{-1}}{c}$ est donc équivalent à $\frac{1}{c} L \eta_r$. Pour les faibles valeurs de c , $L \eta_r$ est effectivement proportionnel à c :

$$L \eta_r = [\eta] c$$

La pente de la droite obtenue donne la viscosité intrinsèque.

Mesures - L'appareil utilisé est un viscosimètre du type Oswald. Le capillaire est de dimensions telles que le temps d'écoulement du toluène à 25° est de l'ordre de 100 secondes. Toutes les mesures sont effectuées sur des solutions toluéniques de concentrations comprises entre 0,1 et 0,5 % à 25° $\pm$ 0,02.

Résultats - Les viscosités des différentes fractions de caoutchouc et caoutchoucs partiellement chlorés étudiés ont été déterminées dans le toluène séché sur sodium. Les résultats expérimentaux sont portés sur les figures 3 à 7. A chaque fraction correspond une courbe représentative des variations de $\log \eta_r$ en fonction de la concentration c (g/100cm³). Cette courbe est normalement assimilable à une droite aux faibles concentrations. Lorsque la concentration devient forte (au-dessus de 5% en général) elle a tendance à s'infléchir. A partir de ces droites, les viscosités intrinsèques sont données immédiatement par la formule $[\eta] = \frac{2,3 \log \eta_r}{c}$ et reportées dans le Tableau V.

Cas des caoutchoucs peu chlorés - Les courbes représentatives des caoutchoucs chlorés à moins de 35% de chlore, au lieu d'être assimilables à des droites aux faibles concentrations, sont dès l'origine légèrement incurvées vers le haut. Nous verrons l'explication de ce phénomène dans la suite de ce chapitre.

Osmométrie -

Lorsque l'on place entre une solution de polymère et le solvant une membrane semi-perméable, on observe du côté de la solution une pression mesurable, la pression osmotique.

Il a été constaté de façon empirique que la pression osmotique d'une solution diluée de polymère peut être représentée par la relation:

TABLEAU V

Teneur en chlore %	$[\eta]$	M	a	$[\eta']$	M'
0 %	6,7	450.000	1	6,7	450.000
	6,4	420.000	"	6,4	420.000
	4,4	237.000	"	4,4	237.000
	2,75	132.000	"	2,75	132.000
	1,05	34.000	"	1,05	34.000
11,5 %	0,53	18.300	1,12	0,595	16.400
27,5 %	0,60	54.000	1,36	0,82	39.600
29 %	0,42	43.200	1,39	0,60	30.000
33 %	0,90	54.000	1,47	1,32	37.000
35 % (2Cl/10C)	2,04	445.000	1,5	3,06	296.000
	1,1	196.000	"	1,66	130.000
39 %	3,04	945.000	1,61	4,90	587.000
	2,63	746.000	"	4,24	463.000
	1,66	405.000	"	2,68	251.000
47 %	1,05	293.000	1,85	1,95	158.000
	0,92	240.000	"	1,70	130.000
59 %	1,36	734.000	2,4	3,24	310.000
	1,03	490.000	"	2,45	206.000
	0,79	345.000	"	1,88	145.000
	0,55	214.000	"	1,32	90.000

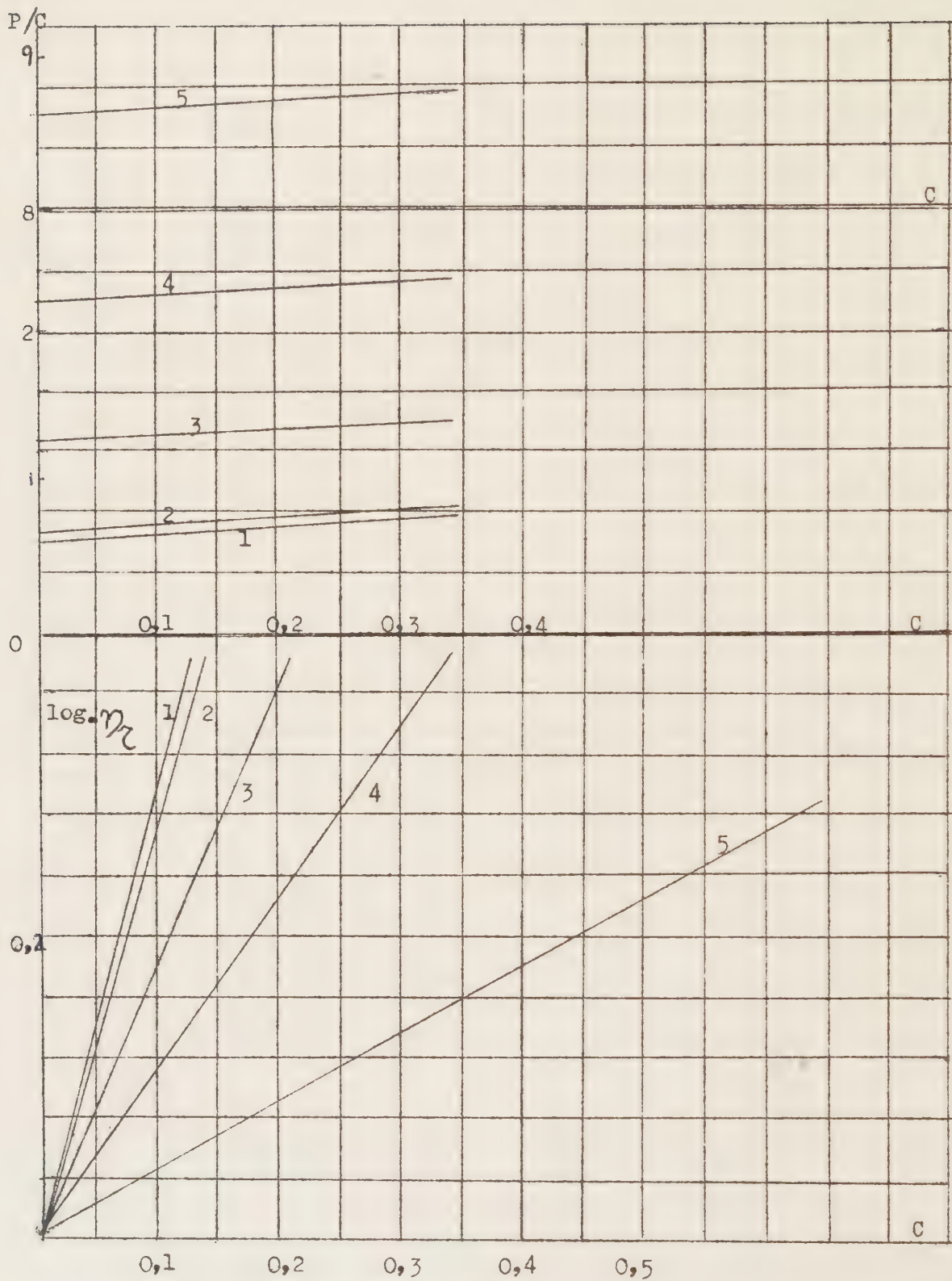


Figure 3 - Etude viscosimétrique et osmométrique. Caoutchouc naturel.

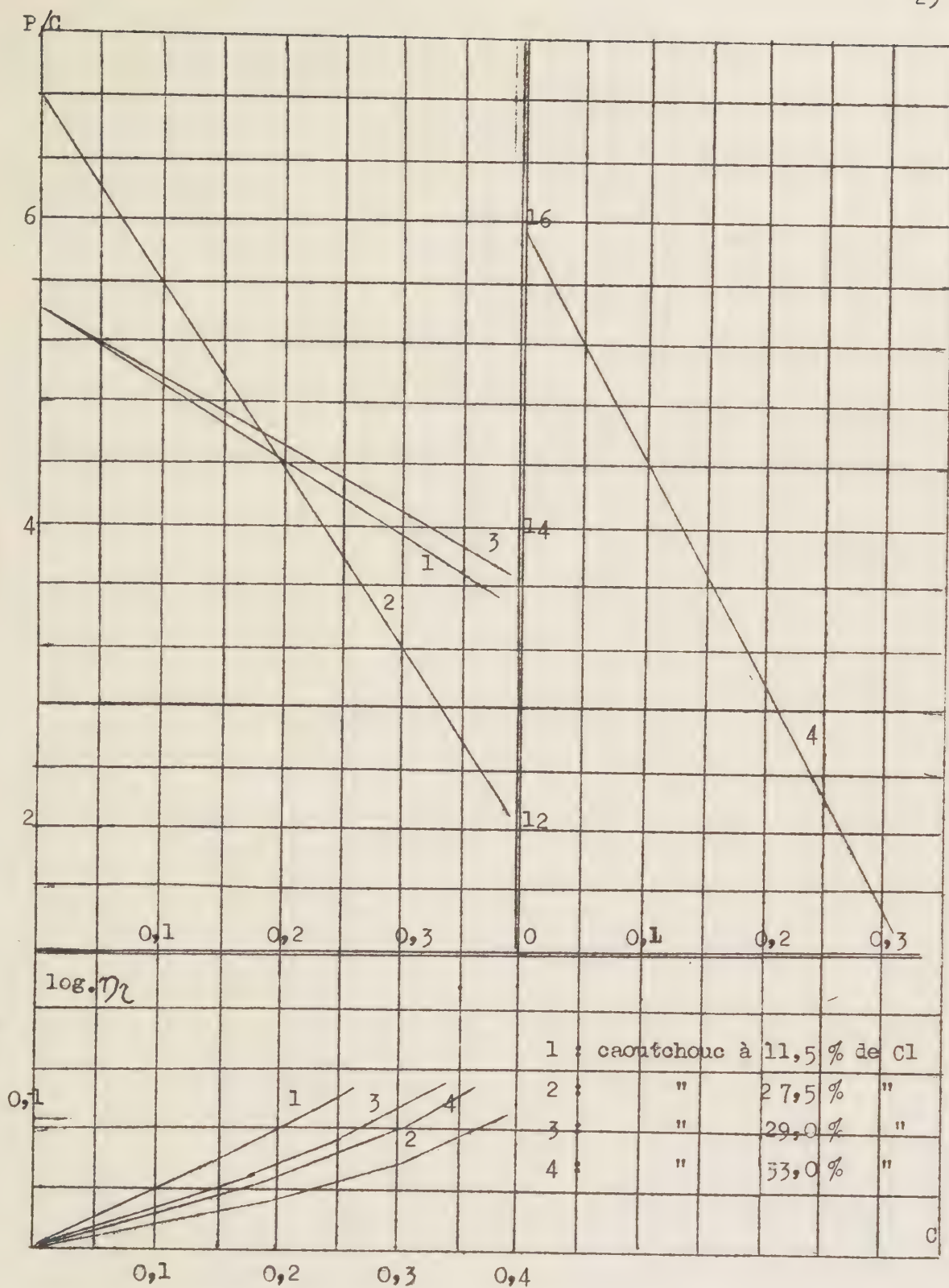


Figure 4 - Etude viscosimétrique et osmométrique. Caoutchoucs de 0 à 35 % de chlore.

- 30 -
P/C

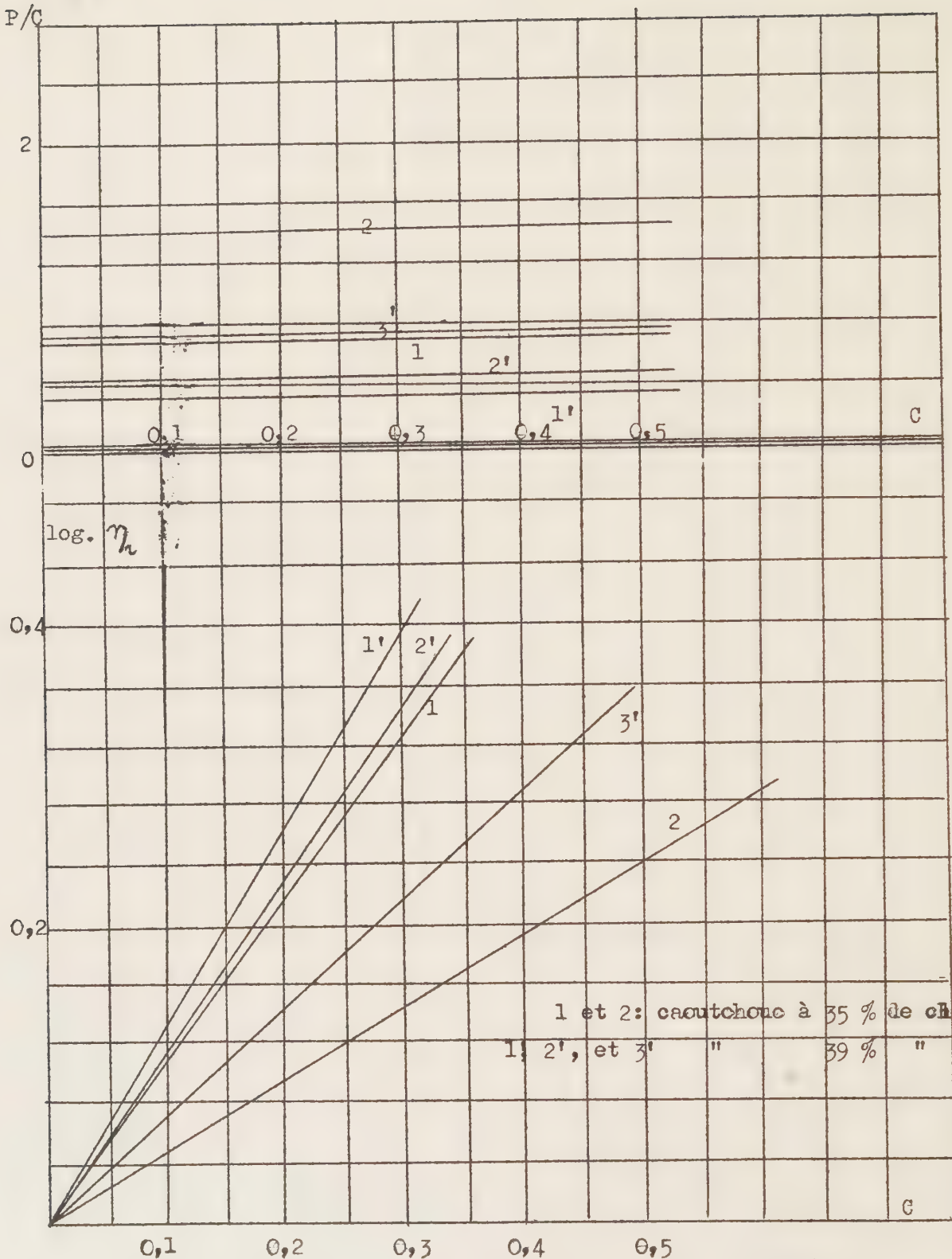


Figure 5 - Etude viscosimétrique et osmométrique. Caoutchoucs à 35 et 39 % de chlore.

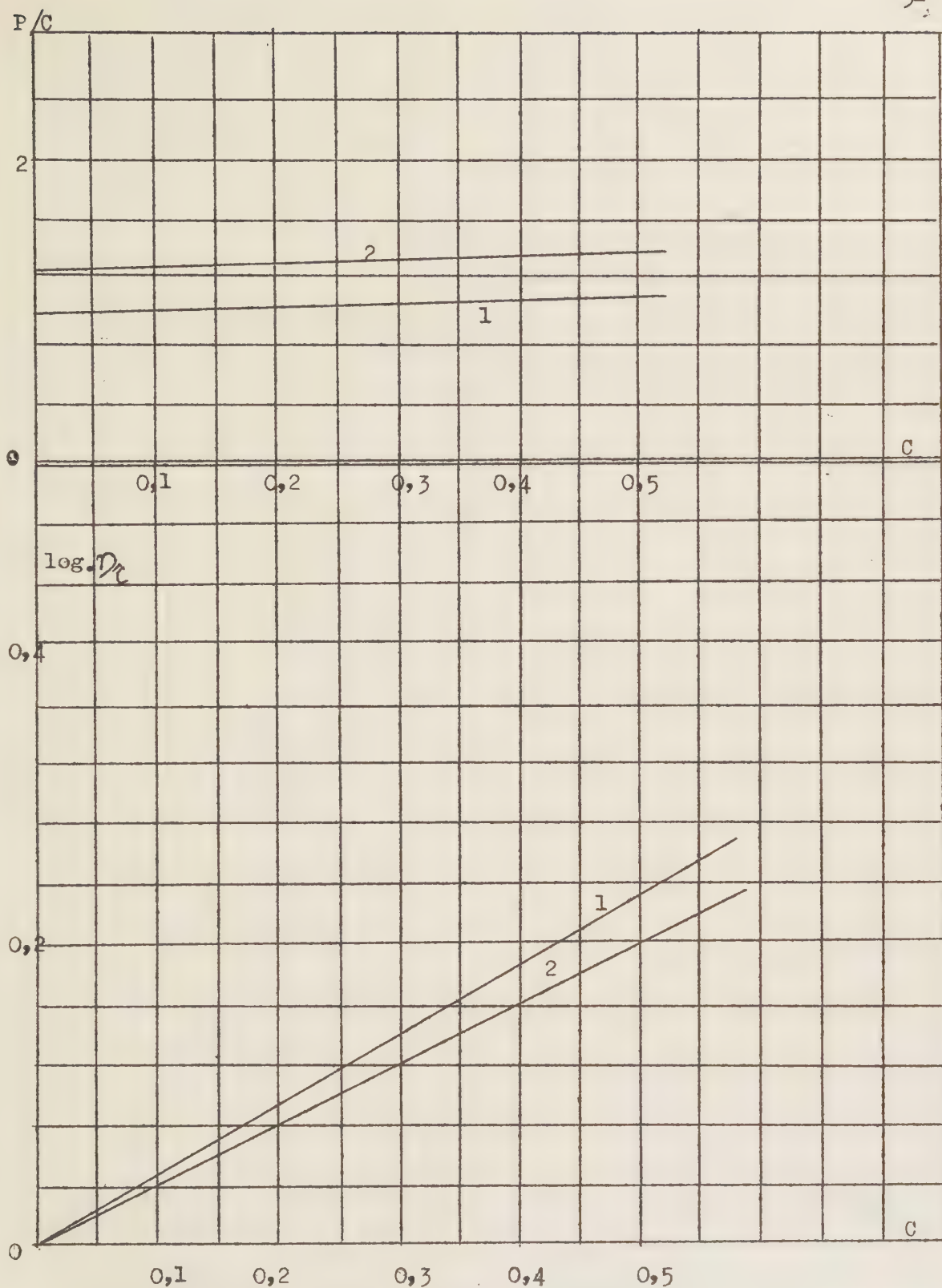


Figure 6 - Etude viscosimétrique et osmométrique. Caoutchouc à 47 % de chlore.

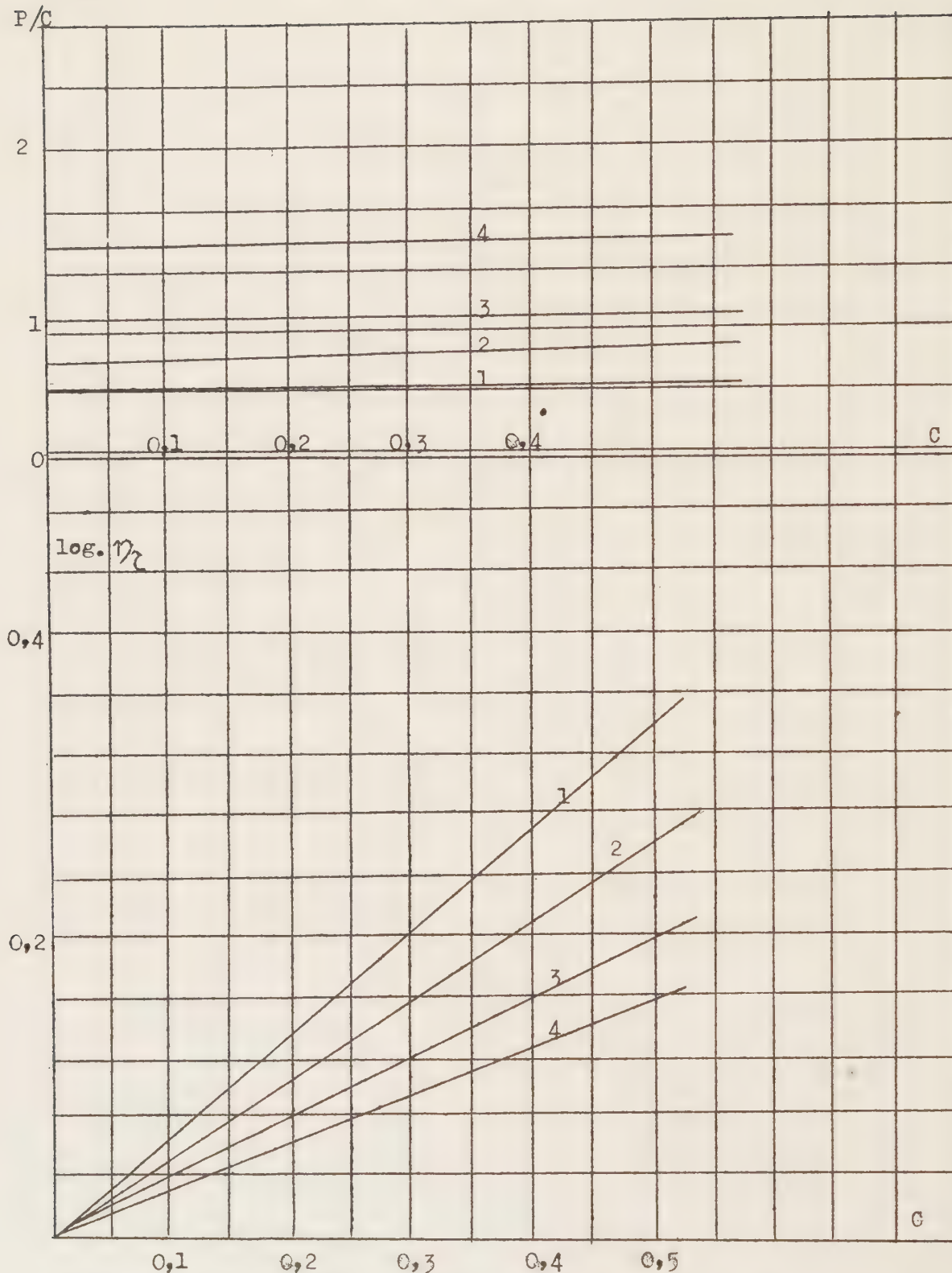


Figure 7 - Etude viscosimétrique et osmométrique. Caoutchouc à 59 % de chlore.

$$\frac{P}{c} = A + Bc \quad (2)$$

dans laquelle :

- P est la pression osmotique mesurée par exemple en centimètres de solution,
- c la concentration en grammes pour 100 cm.³ de solution,
- A et B des constantes.

L'équation (2) n'est généralement vérifiée que pour les faibles concentrations (inférieures à 0,5 % dans cette étude).

En portant P/c en fonction de c, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine fournit la valeur A et le coefficient angulaire la valeur B.

A est lié à la masse moléculaire moyenne numérale par la relation :

$$A = \frac{R T}{M_n} \quad (3)$$

La connaissance de cette valeur permet donc de déterminer M_n .

Quant au coefficient angulaire B, les résultats expérimentaux et leur interprétation théorique montrent que, pour un polymère et un solvant donné, il est indépendant du poids moléculaire. Effectivement, l'étude dans un même solvant de diverses fractions d'un même polymère fournit une série de droites parallèles.

Appareillage et méthode de mesure - L'appareil utilisé est un osmomètre du type Fuoss et Mead (²⁹) en usage à la B.A.S.F. Il se compose de deux plaques massives en acier inoxydable de 20 mm. environ d'épaisseur et de 150 mm. de diamètre, sur les faces desquelles ont été ménagées des rainures concentriques reliées diamétralement. Un tube capillaire servant à la mesure est fixé à chacune des plaques.

La thermostatisation de cet appareil est réalisée par une circulation d'eau à $25^\circ \pm 0,02$ à travers la double enveloppe métallique fixée à chacun de ces deux éléments.

Nous avons utilisé dans toutes ces mesures le toluène comme solvant. Les membranes semi-perméables sont des membranes "Ultracella-filter fein" provenant de la Membranfilter Gesellschaft Sartorius Werke A.G. und

Co. à Goettingen.

Elles sont conservées dans l'eau. Pour être utilisable, la membrane doit être gonflée de toluène. Pour cela on la plonge successivement, et chaque fois durant plusieurs heures, dans des mélanges eau-alcool de plus en plus riche en alcool à 95°, puis dans des mélanges alcool-toluène et finalement dans le toluène pur.

On serre alors la membrane entre les deux plaques de l'osmomètre et on la laisse une dizaine de jours en présence de toluène pur. Ce vieillissement est indispensable pour l'obtention de résultats sûrs. Pour effectuer une mesure, les deux compartiments de l'osmomètre sont remplis, l'un de la solution toluénique à étudier, l'autre de toluène pur. Les bulles d'air sont chassées et la dénivellation mesurée à l'aide d'un cathétomètre. L'équilibre osmotique est lent à s'établir. Plutôt que d'attendre l'équilibre, il est préférable d'utiliser une méthode semi-dynamique plus rapide. Elle consiste à établir une dénivellation présumée que l'on corrige progressivement suivant les variations de niveau observées. Lorsque la dénivellation est demeurée constante pendant trois heures, on peut l'assimiler à la pression osmotique.

Dans le cas particulier des caoutchoucs chlorés, nous avons mis en évidence une adsorption importante de polymère sur la membrane, de sorte que la concentration de la solution à l'équilibre osmotique est inférieure à la concentration initiale. Ainsi, une solution à 0,5% ne titre plus, après mesure, que 0,45 % environ. Or, seules interviennent dans la pression osmotique les molécules cinétiquement actives. Autrement dit, pour le calcul des masses moléculaires, il faut utiliser uniquement les concentrations à l'équilibre. Nous avons donc opéré de la façon suivante :

Au cours de l'étude d'une même fraction, aucun rinçage n'est effectué du côté solution, mais après chaque mesure, nous déterminons la viscosité relative de la solution, ce qui permet, en nous reportant aux droites des figures 3 à 7, d'en connaître la concentration exacte.

Quand l'étude d'une fraction est terminée, ce qui nécessite plusieurs mesures à des concentrations différentes, la membrane est soumise à une désorption poussée par rinçages successifs au toluène pur. On passe alors à l'étude de la fraction suivante.

Résultats - Les résultats expérimentaux sont portés sur les figures 3 à 7, dont les droites correspondant chacune à une fraction, représentent les variations de P/c en fonction de c . Dans la plupart des cas (exception faite des caoutchoucs peu chlorés), elles sont sensiblement parallèles et se rapprochent de l'horizontale. Les masses moléculaires moyennes de chacune des fractions, calculées par application de la formule $RT/M = A$, sont portées dans le Tableau V.

Cas des caoutchoucs peu chlorés - Les droites P/c en fonction de c , représentatives des produits à 11,5, 27,5, 29 et 33% de chlore (figure 4), sont anormales. Au lieu de se rapprocher de l'horizontale, elles sont fortement inclinées et de plus ne sont pas parallèles entre elles. Les pentes élevées de ces droites peuvent être expliquées par des phénomènes d'associations moléculaires, négligeables aux très faibles concentrations et prenant d'autant plus d'importance que la concentration est plus grande. En effet, pour les produits peu chlorés P/c augmente considérablement lorsque c diminue. Par suite, à différentes concentrations correspondent des masses moléculaires différentes, celles-ci étant minima pour $c = 0$. Les associations moléculaires étant détruites par dilution, il semble que les liaisons qui les provoquent, sont faibles.

Notons que ce phénomène qui explique aussi les anomalies constatées lors de l'étude viscosimétrique, cesse brusquement entre 33 et 35% de chlore. Les caoutchoucs à 35% de chlore ont, en effet, un comportement normal : il ne semble pas y avoir possibilité d'associations moléculaires. Ceci laisserait présager un changement structural entre 33 et 35 % de chlore.

Remarques - Les différents caoutchoucs peu chlorés étudiés ci-dessus proviennent du fractionnement d'un caoutchouc titrant environ 25 % de chlore moyen.

Relations viscosité intrinsèque - masse moléculaire -

Nous avons vu que la relation liant la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire est :

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

dans laquelle K et α sont des constantes caractéristiques d'un polymère par rapport à un solvant à une température donnée.

Houwink (³⁰) a montré que α est de l'ordre de 0,6 à 0,8 pour les bons solvants.

Pour connaître les valeurs K et α , il suffit de porter pour un certain nombre de fractions du polymère considéré, $\log [\eta]$ en fonction de $\log M$. Les points s'alignent sur la droite :

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M \quad (\text{figure 8})$$

qui nous donne les valeurs de K et α . Ces valeurs, pour les polymères étudiés sont portées dans le Tableau VI.

Notons qu'il nous a été impossible de définir les coefficients K et α pour les caoutchoucs chlorés titrant entre 50 et 57% de chlore (sensiblement entre 4 et 5 Cl/10 C). Pour ces produits, en effet, viscosimétrie et osmométrie donnent des résultats incohérents ne permettant pas d'établir une relation viscosité-masse moléculaire.

Nous constatons que α a la même valeur, 0,717, pour le caoutchouc naturel et les caoutchoucs chlorés.

Quant au coefficient K , il varie de $5,98 \cdot 10^{-4}$ à $6 \cdot 10^{-5}$ du caoutchouc naturel au caoutchouc chloré à refus. Ces variations sont causées non seulement par les changements de structure pouvant intervenir au cours de la chloration, mais aussi par l'augmentation de masse du chaînon en C_{10} de la macromolécule, due à la fixation de chlore. Celle-ci provoque, en effet, à la fois une élévation de la masse moléculaire et, en dehors de toute variation structurale, une diminution de la viscosité intrinsèque dans l'expression de laquelle $\left(\frac{L}{c} \eta_r\right)$ la concentration intervient au dénominateur.

Par suite de l'influence des variations de masse du maillon élémentaire sur la valeur de K , l'expression $[\eta] = K M^\alpha$ telle qu'elle a été définie, est peu commode pour suivre l'évolution structurale du caoutchouc au cours de sa chloration.

Aussi, avons-nous recherché une relation viscosité-masse moléculaire dans laquelle ces variations pondérales n'interviennent pas. Dans cette relation,

$$[\eta'] = K' M'^\alpha$$

TABLEAU VI

Teneur en chlore	$10^{+4} K$	α	$10^{+4} K'$
0 %	5,98	0,717	5,98
11,5 %		"	5,28
27,5 %		"	4,16
29 %		"	3,69
35% (2 Cl/10 C)	1,80	"	3,59
39 %		"	3,59
47 %		"	3,69
59 %		"	3,77
65,5% (7 Cl/10 C)	0,6	"	3,51

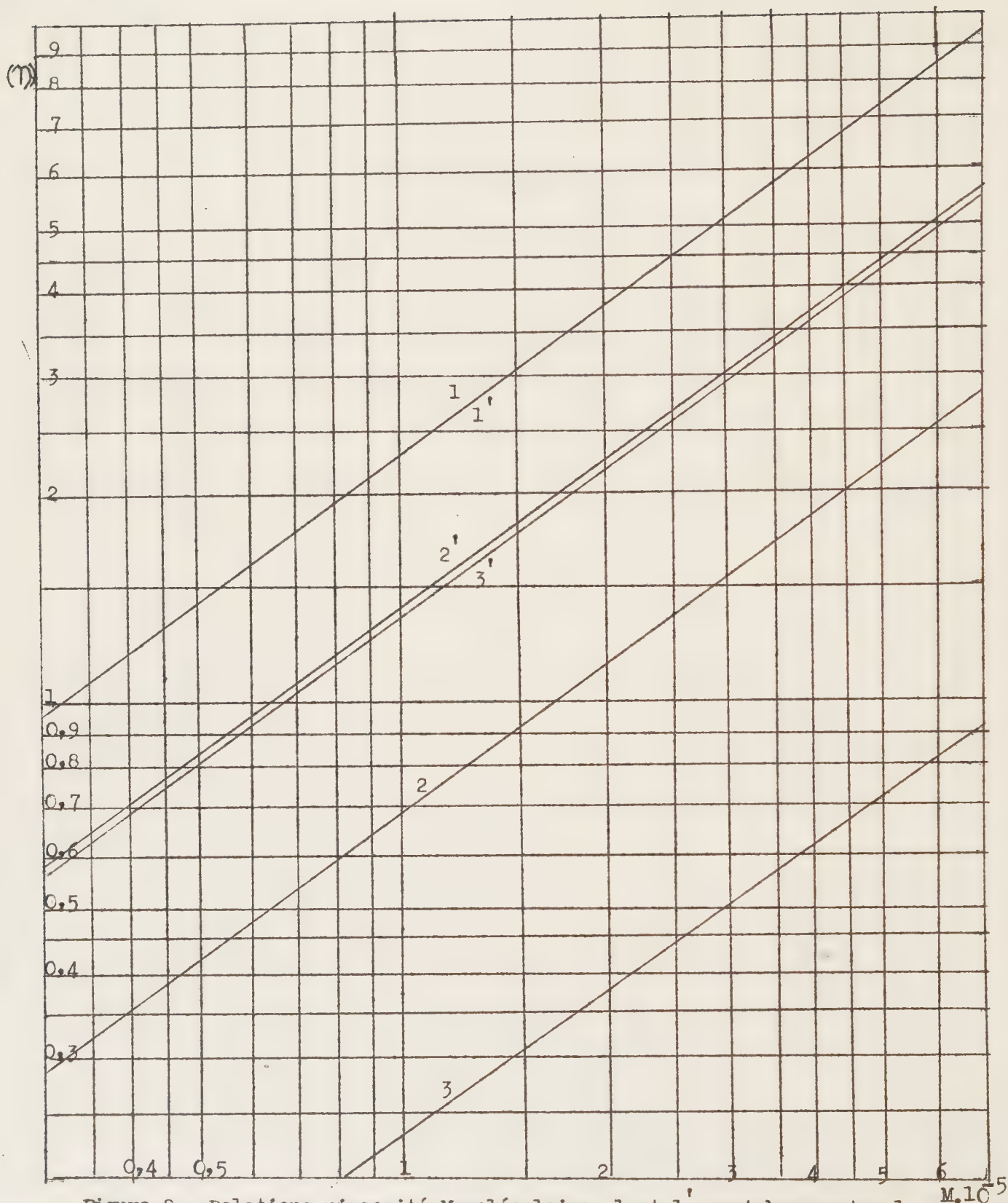


Figure 8 - Relations viscosité-M.moléculaire. 1 et 1' caoutchouc naturel
 $(\eta) = KM^\alpha$: courbes 1, 2 et 3. Courbes 2 et 2' caoutchouc 35 % de chlore
 $(\eta) = K'M'^\alpha$: courbes 1', 2' et 3'. Courbes 3 et 3' caoutchouc 68,5 de chlore

$[\eta]$ et M' représentent la viscosité et la masse moléculaire ramenées au caoutchouc naturel, c'est à dire : M' n'est pas la masse moléculaire vraie, M , d'un caoutchouc chloré, mais celle d'un caoutchouc naturel ayant la même condensation en carbone. De même, dans le calcul de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, nous n'utilisons pas la concentration vraie, mais la concentration correspondante en caoutchouc naturel.

Dans la nouvelle relation $[\eta] = K'M'^\alpha$, les variations de K' représenteront uniquement l'évolution structurale du caoutchouc au cours de sa chloration.

Il est facile de calculer $[\eta]$ et M' . En effet, $[\eta] = a[\eta]$ et $M' = M/a$, a étant un coefficient valable pour une teneur en chlore donnée et égale à m/m_0 avec m : masse du chaînon en C_{10} pour le caoutchouc chloré considéré et m_0 : masse du chaînon $C_{10}H_{16}$ du caoutchouc naturel. Les coefficients K et K' sont reliés par l'expression :

$$K' = a^{\alpha+1} K$$

Les valeurs de a , $[\eta]$ et M' sont portées dans le Tableau V, celles de K' dans le Tableau VI.

Les variations de K' en fonction de la teneur en chlore (nombre de Cl/10 C) sont représentées graphiquement (fig.9).

Interprétation des résultats. La diminution du coefficient K' jusqu'à 35% de chlore (2 Cl/10 C) met à nouveau en évidence le raccourcissement important de la macromolécule sous l'influence de réactions de cyclisation.

D'autre part, l'impossibilité de déterminer les coefficients K et K' dans la zone 4-5 Cl/10 C ne peut être expliquée que par des phénomènes importants d'associations moléculaires, dues sans doute à des liaisons physiques. Nous aurions donc affaire non plus à des macromolécules de forme linéaire, mais à des agglomérats pluridimensionnels n'obéissant pas à une relation viscosité-masse moléculaire définie. Cette hypothèse de liaisons physiques intermoléculaires est confirmée par plusieurs faits :

- L'addition de traces d'alcool ou d'acétone à une solution d'un des produits considérés augmente de façon importante sa pression osmotique. Ce qui s'expliquerait par le remplacement des liaisons des macromolécules

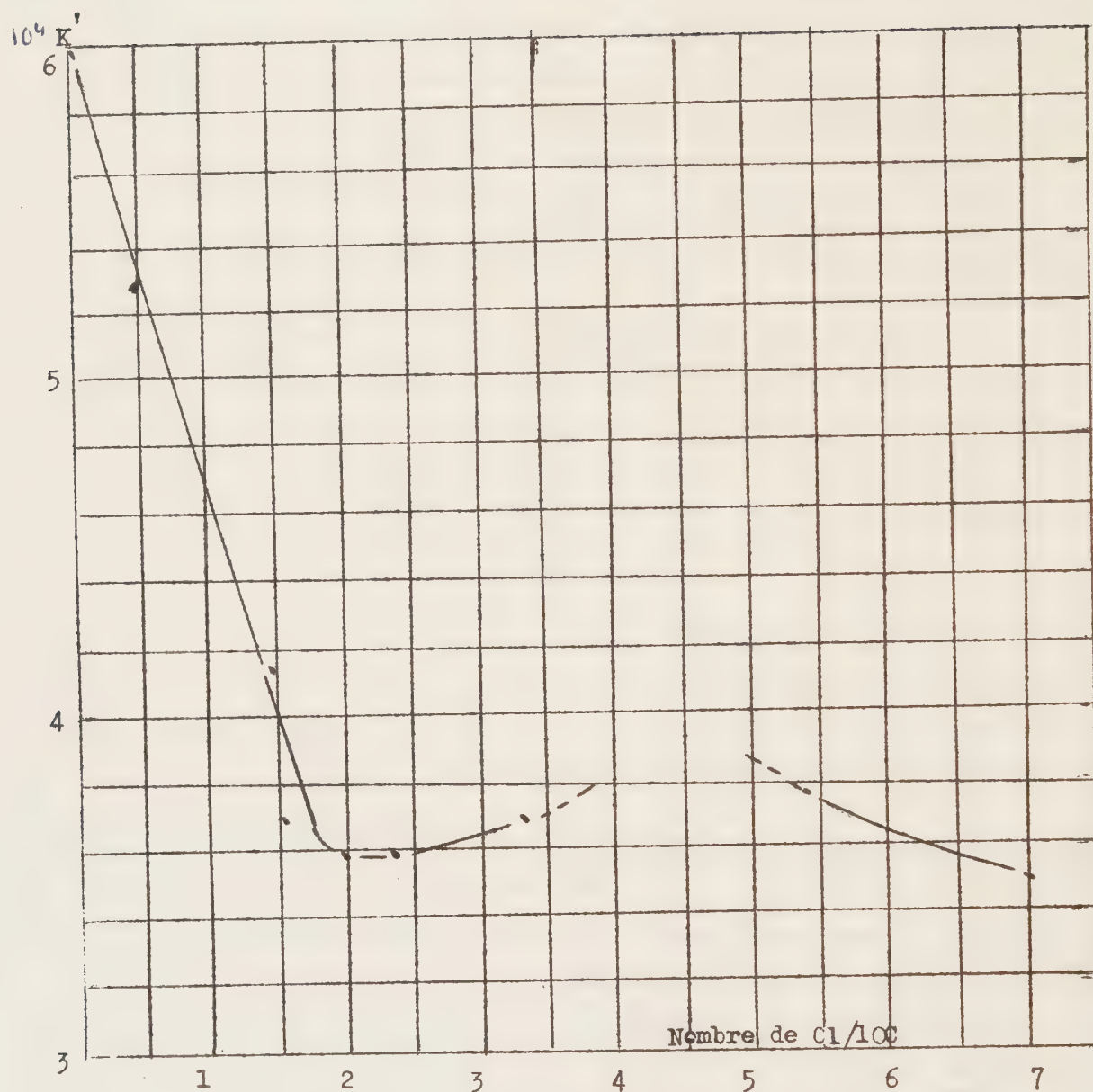


Figure 9 - Relation viscosité-masse moléculaire. Variations de K'
 $(\eta') = K' M'^{\alpha}$ en fonction de la teneur en chlore.

entre elles par des liaisons macromolécule-alcool, d'où diminution importante de la masse moléculaire mesurée.

- Au cours de la chloration, il se produit souvent quand il a été fixé 4 à 5 atomes de chlore par maillon en C_{10} une gélification de la masse réactionnelle. L'addition d'acétone détruit ce gel.

En-deçà de cette zone, nous constatons une légère augmentation de K' et au-delà une diminution sensiblement équivalente. Ces variations de K' correspondent, semble-t-il, à l'apparition et à la disparition des liaisons physiques. Et K' étant peu différent pour un caoutchouc à 35% de chlore et le caoutchouc chloré à refus, il est probable que les macromolécules ne subissent pas de variations importantes entre ces deux points.

Notons, enfin, qu'à viscosités intrinsèques $[\eta]$ égales, le nombre de maillons d'un produit à 35 % de chlore est sensiblement le double de celui du caoutchouc naturel.

Conclusions générales.

Il se produit dans le premier stade de la chloration un raccourcissement important des chaînes macromoléculaires dû à des réactions de cyclisation.

Au-delà de 35% de chlore (2 Cl/10 C) les dimensions moléculaires ne semblent guère varier, mais les mesures sont perturbées par des phénomènes physiques d'associations moléculaires particulièrement nets entre 4 et 5 Cl/10 C.

D'autre part, il semble se produire entre 33 et 35% de chlore un changement structural avant lequel les produits peu chlorés ont un comportement viscosimétrique et osmométrique anormal.

INSTABILITE DES CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES EN SOLUTION

INFLUENCE de la CONCENTRATION

Un autre aspect du problème des caoutchoucs partiellement chlorés est leur instabilité. En effet, jusqu'à 50-55% de chlore, ces produits sont peu stables et plus particulièrement ceux qui titrent moins de 35% de chlore.

A l'état solide, leur évolution se manifeste par une insolubilisation rapide et la formation de produits colorés fortement dégradés. Ces phénomènes seront étudiés par analyse infrarouge (chapitre IV).

En solution, l'évolution des caoutchoucs partiellement chlorés est beaucoup moins rapide qu'à l'état solide. Néanmoins, on note dans le temps des variations de viscosité.

Le but de cette étude est de déterminer l'influence de la concentration sur les variations de viscosité que subissent des solutions de caoutchoucs partiellement chlorés au cours de leur vieillissement dans différentes conditions.

Méthode de mesure.

Nous préparons une solution toluénique de caoutchouc partiellement chloré et nous déterminons la viscosité intrinsèque de ce dernier par rapport au toluène à 25°. Cette viscosité intrinsèque $[\eta]$ est caractéristique du produit à "l'état initial". Nous laissons la solution vieillir dans des conditions données et nous déterminons ensuite la nouvelle valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta']$, qui est caractéristique du produit à "l'état final". Le rapport $\frac{[\eta']}{[\eta]}$ représente la variation de viscosité intrinsèque et par suite $\frac{[\eta']}{[\eta]}$ l'évolution du caoutchouc partiellement chloré considéré, en solution, à la concentration c.

Ce rapport $\frac{[\eta']}{[\eta]}$ est mesuré pour différentes concentrations (allant de 0 à 5%).

Détermination de la viscosité intrinsèque - La viscosité intrinsèque d'un produit en solution est déterminée, nous l'avons vu, à partir de la viscosité relative de cette solution par la relation :

$$[\eta] = \frac{L \eta_r}{c}$$

qui n'est valable que pour les faibles concentrations (inférieures à 0,5 %). Or, la majorité des solutions étudiées a des concentrations comprises entre 1 et 5%. Aussi, pour déterminer la viscosité intrinsèque opérons-nous comme suit : nous prélevons une certaine quantité de la solution considérée que nous amenons par dilution à dix fois

son volume. La viscosité relative de la solution diluée ainsi obtenue permet le calcul de la viscosité intrinsèque.

Remarque - Dans le calcul de la viscosité intrinsèque finale, nous supposons que la concentration ne varie pas au cours du vieillissement.

Vieillissement -

Nos travaux portent sur deux caoutchoucs partiellement chlorés, l'un à 5% de chlore, l'autre à 45% de chlore, dont les solutions sont soumises aux traitements suivants :

- Traitement I (40 jours à 25° à l'obscurité) effectué sur les produits à 5 et 45% de chlore .
- Traitement 2 (40 jours à -5° à l'obscurité) effectué sur le caoutchouc à 5% de chlore seulement.
- Traitement 3 (40 jours à 25° suivi de 24 heures à 60° à l'obscurité) effectué sur le produit à 45% de chlore.

Nous n'avons pu soumettre les deux caoutchoucs partiellement chlorés à chacun des trois traitements faute d'une quantité suffisante de ces produits.

Résultats -

Les valeurs des viscosités intrinsèques initiales $[\eta]$, finales $[\eta']$ et de $\frac{[\eta']}{[\eta]}$ sont portées dans les Tableaux VII et VIII.

En outre, les rapports $\frac{[\eta']}{[\eta]}$ sont exprimés graphiquement en fonction de la concentration :

- figure 10 : courbes 1 et 2 pour le caoutchouc à 5% de chlore
- figure 11 : courbes 1 et 3 pour le caoutchouc à 45% de chlore.

Ces courbes représentent les variations de viscosité intrinsèque en fonction de la concentration ou plus simplement les viscosités intrinsèques finales en prenant pour chaque produit la viscosité intrinsèque $[\eta]$ comme unité. Cette dernière est alors représentée par une droite horizontale d'ordonnée 1 .

TABLEAU VII

Caoutchouc à 5% de chlore		Traitement 1		Traitement 2	
Concentration (g/ 100 cm ³)	$[\eta]$	$[\eta']$	$\frac{[\eta']}{[\eta]}$	$[\eta']$	$\frac{[\eta']}{[\eta]}$
0,3 %	1,9	1,23	0,645		
0,5 %	"	1,20	0,630		
1 %	"	1,13	0,595	1,80	0,950
2 %	"	1,02	0,537	1,61	0,850
3 %	"	1,09	0,576	1,77	0,930
4 %	"	1,12	0,590	1,78	0,935
5 %	"	1,02	0,537	1,61	0,850

TABLEAU VIII

Caoutchouc à 45% de chlore		Traitement 1		Traitement 3	
Concentration (g/100 cm ³)	$[\eta]$	$[\eta']$	$\frac{[\eta']}{[\eta]}$	$[\eta']$	$\frac{[\eta']}{[\eta]}$
0,2 %	2,3	2,09	0,910		
1 %	"	1,88	0,820	1,59	0,690
2 %	"	1,67	0,727	1,41	0,615
3 %	"	1,50	0,654	1,21	0,525
4 %	"	1,47	0,640	1,18	0,515
5 %	"	1,58	0,690	1,22	0,530

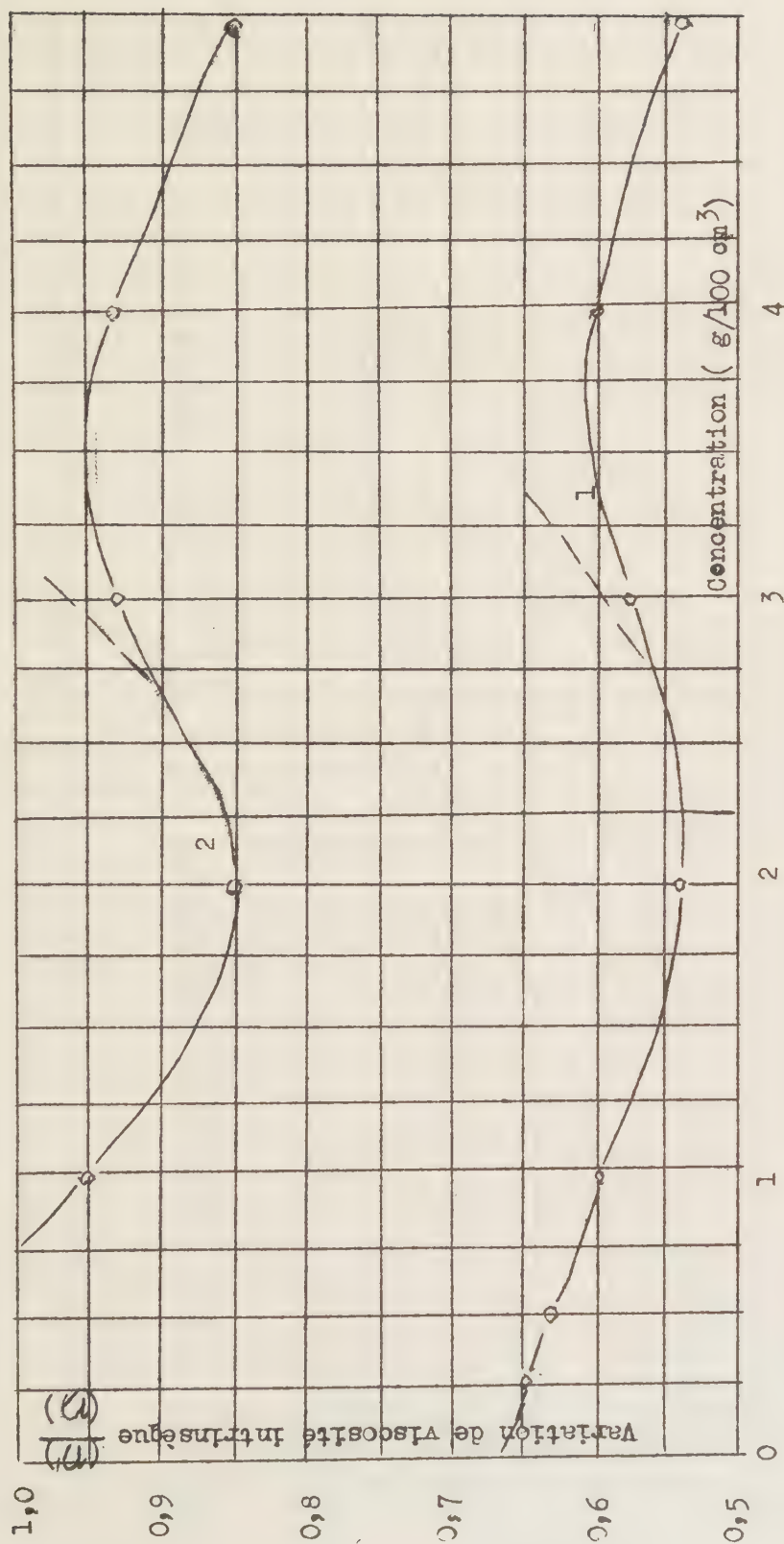


Figure 10 - Influence de la concentration sur le vieillissement des caoutchoucs partiellement chlorés en solution. Caoutchouc à 5 % de chlore.

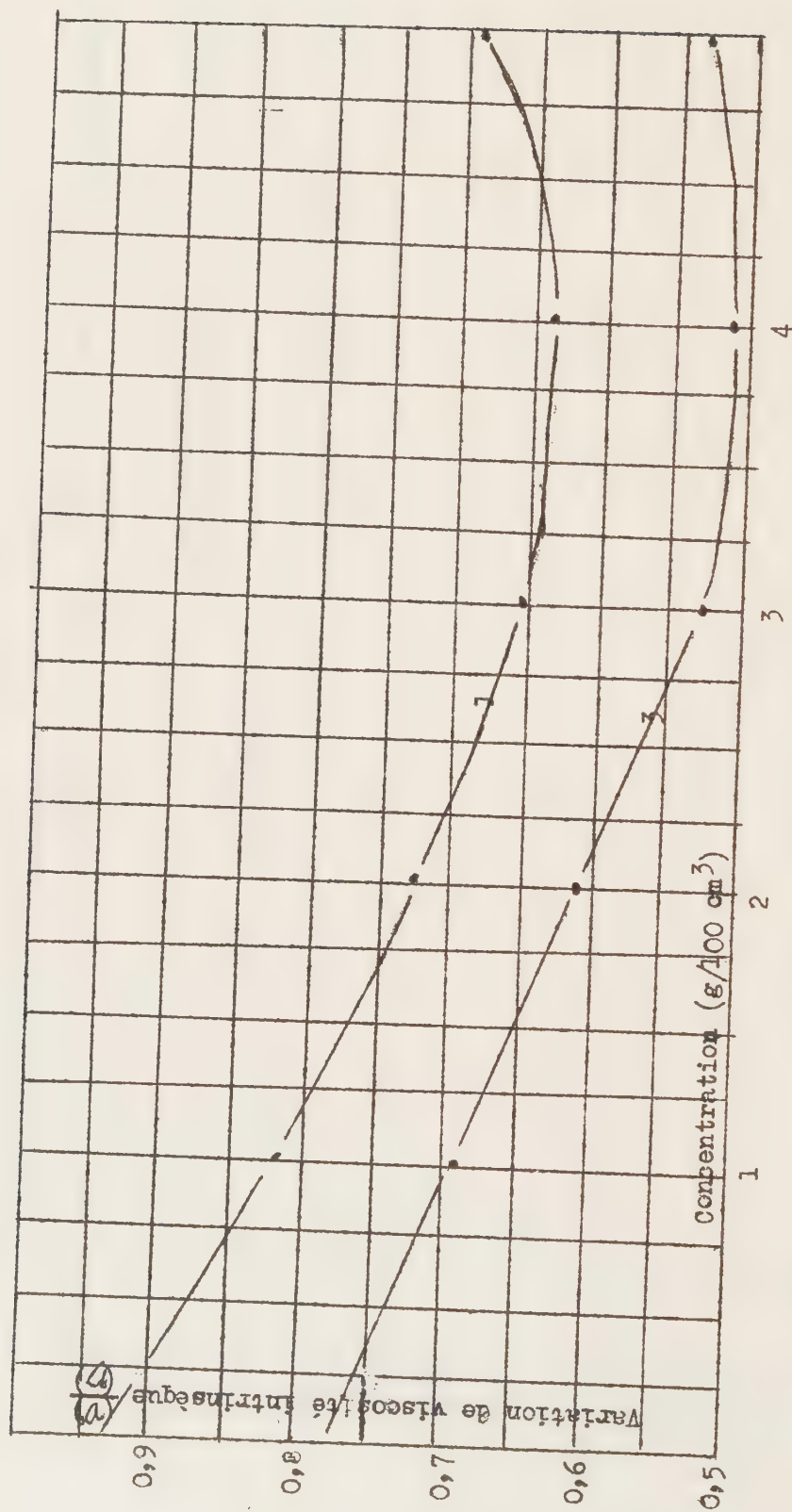


Figure 11 - Influence de la concentration sur le vieillissement des caoutchoucs partiellement chlorés en solution. Caoutchouc à 45 % de chlore.

Interprétation des résultats -

L'étude des résultats met immédiatement en évidence les deux points suivants :

- l'importance des phénomènes de dégradation dans l'évolution des caoutchoucs partiellement chlorés en solution. En effet pour toutes les solutions étudiées, il y a abaissement de viscosité au cours du vieillissement.
- l'influence de la concentration sur l'évolution des produits : pour un vieillissement et un traitement donnés, la viscosité intrinsèque finale varie avec la concentration.

Etude de la courbe 1, figure 10 - (Caoutchouc à 5% de chlore traité 40 jours à 25°)

La viscosité intrinsèque finale diminue régulièrement jusqu'à 2%. Il faut donc admettre que l'importance des réactions de dégradation croît avec la concentration, tout au moins pour les faibles valeurs de celle-ci.

Le redressement de la courbe au-delà de 2% est dû à des réactions intermoléculaires. La formation de macromolécules pluridimensionnelles est confirmée par l'apparition à partir de 3% d'une phase gel. C'est d'ailleurs à l'importance croissante de cette phase que l'on doit le nouvel abaissement de la courbe au-delà de 4%. Nous avons en effet diminution de la concentration et par suite abaissement de viscosité.

Remarque - Dans la détermination des viscosités intrinsèques finales, nous supposons que la concentration ne varie pas au cours des traitements subis. Mais lorsqu'il y a formation d'une phase insoluble, la concentration de la phase solution diminue et la viscosité intrinsèque calculée par la relation $\frac{L\eta_r}{c}$ (où c représente la concentration initiale) est erronée. Nous avons cependant conservé les valeurs ainsi déterminées, bien que ne représentant plus la viscosité intrinsèque, car elles mettent en évidence la séparation de la solution initialement homogène en deux phases, l'une de concentration et de viscosité faibles, l'autre insoluble et par suite de viscosité infinie.

Il n'est pas possible de déterminer après traitement les viscosités intrinsèques vraies des solutions contenant une phase gel. Il est cependant logique de supposer que vers 3% la viscosité intrinsèque finale de la phase soluble continue à croître (partie pointillée des courbes de la figure 10). La quantité d'insoluble augmente en effet avec la concentration, ce qui prouve que les réactions intermoléculaires deviennent de plus en plus intenses jusqu'à donner des produits de viscosité infinie.

Etude de la courbe 2 figure 10 - (caoutchouc à 5% de chlore traité 40 jours à -5°).

L'étude de cette courbe nous permet les mêmes conclusions que celle de la courbe 1. Elle nous donne cependant une indication supplémentaire. Il semble que pour les très faibles concentrations, la viscosité intrinsèque finale serait supérieure à la viscosité intrinsèque initiale. Ceci prouverait que des réactions intermoléculaires se produisent même aux faibles concentrations, bien qu'elles ne se manifestent nettement qu'au-delà de 2% .

En outre, la comparaison des courbes 1 et 2 (figure 10) met en évidence la très grande influence de la température sur les réactions de dégradation. A -5° ces dernières sont beaucoup plus faibles qu'à 25° quoique leur intensité relative aux différentes concentrations semble être la même aux deux températures.

Etude de la courbe 1, figure 11 - (caoutchouc à 45% de chlore traité 40 jours à 25°).

Cette courbe, comme les précédentes, met tout d'abord en évidence l'importance croissante avec la concentration des phénomènes de dégradation. Ceux-ci cependant sont moins accusés que chez le caoutchouc à 5% de chlore.

D'autre part, les réactions intermoléculaires sont, elles aussi, moins intenses que pour le produit peu chloré. Elles ne se manifestent en effet qu'au-delà de 3% et il n'y a apparition d'une phase gel très légère que pour la concentration de 5% .

Etude de la courbe 3, figure 11 - (caoutchouc à 45% de chlore traité 40 jours à 25° et 24 heures à 60°).

Le rapide traitement à 60° qui a suivi celui effectué à température ordinaire provoque un simple abaissement de la courbe qui passe de la position 1 à la position 3. Ceci met, une fois de plus, en évidence l'influence de la température sur les phénomènes de dégradation.

Conclusions Générales .

L'instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés se manifeste non seulement à l'état solide, mais aussi à un degré moindre en solution. L'évolution de ces produits dépend de la concentration. Elle se manifeste par deux types de réactions :

- réactions de dégradation,
- réactions intermoléculaires.

Les phénomènes de dégradation se produisent quelle que soit la concentration. Mais ils semblent d'autant plus importants que celle-ci est plus grande, tout au moins jusque vers 3% . Faibles en-dessous de 0°, ils sont en outre fortement favorisés par une élévation de température.

Les réactions intermoléculaires se produisent vraisemblablement à toutes concentrations. Néanmoins, elles ne se manifestent nettement qu'au-delà de 3% . Nous n'avons pu mettre en évidence l'influence de la température sur ces réactions.

D'autre part, le caoutchouc à 45% de chlore est beaucoup plus stable que celui à 5% . L'évolution de ces deux produits est de même nature, mais pour le caoutchouc peu chloré, réactions de dégradation aussi bien que réactions intermoléculaires sont beaucoup plus faciles.

CHAPITRE IV

STRUCTURE INFRAROUGE DES CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES

La spectrographie infrarouge est une des méthodes les plus efficaces qui soient pour pénétrer la structure de composés organiques. En effet, si dans l'état actuel de nos connaissances, le spectre d'un produit ne nous permet pas d'élucider complètement sa structure, du moins nous apporte-t-il toujours des renseignements sur celle-ci.

Le présent travail se divise en deux parties :

- Etude de l'évolution du spectre avec le taux de chloration depuis le caoutchouc naturel jusqu'au caoutchouc complètement chloré.
- Etude pour les caoutchoucs peu chlorés des variations spectrales qui résultent de leur vieillissement.

EVOLUTION DU SPECTRE EN FONCTION DU TAUX DE CHLORATION

Appareillage et méthodes de mesure.

Les mesures sont effectuées à l'aide du spectrophotomètre Beckman I R 2, soit sur solutions, soit sur films.

Analyse infrarouge de solutions - Nous avons suivi la méthode déjà employée par Alliot et Orsini sur les caoutchoucs fortement chlorés (^{16,31}). Les polymères étudiés sont mis en solution dans des solvants convenables à des concentrations variables comprises entre 2,5 et 5 g pour 100 cm³. La cuve en sel gemme utilisée pendant toutes ces déterminations a une épaisseur de 0,5 mm.

Les solvants habituellement employés sont le tétrachlorure de carbone pour la région de 3 μ à 7,5 μ et le sulfure de carbone pour la région de 7,5 μ à 15 μ ..

Les résultats sont exprimés en fonction de la longueur d'onde par le pourcentage de la lumière transmise par le polymère $T = 100.I/I_0$ où I_0 est l'énergie d'une radiation monochromatique après passage à travers la cuve remplie de solvant pur et I , l'énergie de la même ra-

diation après passage à travers la cuve remplie de solution.

Mais ce n'est qu'accessoirement que les études spectrales ont porté sur des produits dissous, la majorité des mesures ayant été effectuée sur films.

Analyse infrarouge de films - Les films sont préparés par évaporation lente sur une surface de mercure de petites quantités de solutions sulfocarbonées à 5% environ. Leur épaisseur varie de 0,02 à 0,1 mm.

L'étude des films présente plusieurs avantages sur l'étude des solutions. On peut en effet soumettre un film à différents traitements et suivre les variations spectrales qui en résultent. De plus, on obtient directement le spectre du produit étudié sans avoir à faire intervenir l'absorption des solvants.

Le spectrophotomètre donne pour chaque longueur d'onde le rapport $t = 100.I/i_0$ (1) où i_0 représente l'énergie d'une radiation monochromatique incidente et I l'énergie transmise par le film. Les spectres que l'on obtient directement en portant t en fonction de la longueur d'onde λ n'ont de valeur que pour une étude qualitative (détermination de la position des raies). En effet, les films diffusent une fraction plus ou moins importante de la lumière incidente, de sorte que le pourcentage de transmission réel n'est pas $t = 100.I/i_0$ mais $T = 100.I/(i_0 - i_d)$ (2) où i_d représente l'énergie diffusée. Pour que le spectre d'un produit fournisse des indications quantitatives, il faut le construire en portant T en fonction de la longueur d'onde. Il est donc nécessaire de connaître i_d . Or, une étude de solutions montre que pour les produits étudiés la transmission est totale vers 5μ . Pour cette longueur d'onde : $i_0 = I + i_d$ puisque l'énergie lumineuse absorbée est nulle. Connaissant i_0 et I , on en tire i_d que l'on suppose constant pour un film donné dans toute la région du spectre s'étendant de 3 à 15μ . On calcule facilement ensuite les pourcentages de transmission réels pour toutes les longueurs d'onde en appliquant la formule (2) qui, en posant $I_0 = i_0 - i_d$ devient $T = 100.I/I_0$.

Mais cette correction n'est pas suffisante lorsqu'il s'agit de comparer les spectres de produits différemment chlorés. Dans ce cas seules doivent intervenir les différences de constitution moléculaire. Aussi, quel

que soit le film étudié, la lumière doit traverser le même nombre de chaînons en C_{10} et par suite le nombre de chaînons par unité de surface doit toujours être le même. Ceci n'est pas réalisable pratiquement, car on ne peut faire à partir de produits différemment chlorés une gamme de films d'épaisseur rigoureusement constante. Mais une remarque faite antérieurement dans l'étude de solutions de caoutchouc naturel et de caoutchoucs fortement chlorés par Alliot et Orsini (^{16,31}) permet de transformer les données spectrales de façon à rendre valable une étude comparative. Il a été constaté en effet que pour une concentration moléculaire et une épaisseur de cuve données, la raie 7μ a la même intensité pour le caoutchouc naturel et les caoutchoucs titrant de 43 à 65,5 % de chlore. Nous avons vérifié nous-même le bien fondé de cette constatation sur des solutions de caoutchoucs à 7 et 12% de chlore. En utilisant la loi de Beer-Lambert ($\log I_0/I = K.e$), il est possible de transformer les spectres de façon à ramener toujours l'intensité de la raie 7μ à la même valeur. Les spectres ainsi modifiés correspondent à des films ayant le même nombre d'enchainements en C_{10} par unité de surface. Ils sont donc comparables. Pour réaliser cette transformation, il suffit de multiplier $\log I_0/I = K.e$ par un coefficient convenablement choisi, valable pour un spectre donné.

Pour démontrer la légitimité de ce mode de calcul, nous avons déterminé les spectres de différents films d'un même produit (caoutchouc à 12% de chlore). Ces films diffèrent par leur épaisseur et présentent de ce fait une diffusion plus ou moins importante. Mais, quand on apporte aux intensités transmises les deux corrections précédentes, les spectres deviennent identiques.

Variations de structure au cours de la chloration.

Les caoutchoucs très peu chlorés ont un spectre presque identique à celui du caoutchouc naturel. A mesure que le taux de chlore augmente, les différences s'accroissent jusqu'à aboutir, pour les produits titrant 35% de chlore, à un spectre nettement différent de celui du caoutchouc, mais présentant déjà beaucoup d'analogies avec celui du caoutchouc complètement chloré (figures 12 à 20).

On note la disparition de la raie 12μ attribuée par W.S.Richardson et A.Sacher (³²) à la configuration $R-C(CH_3)=CH-R$ (cis). Par contre

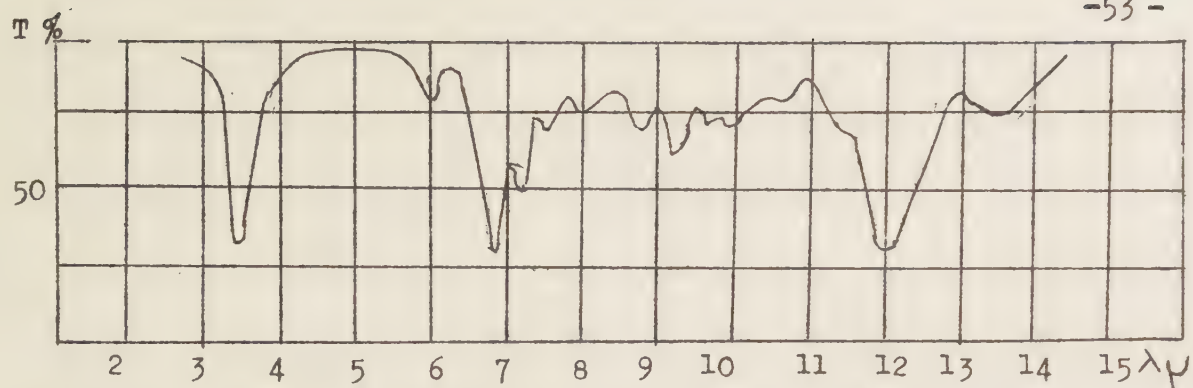


Figure 12 - Spectre du caoutchouc naturel (phase sol).

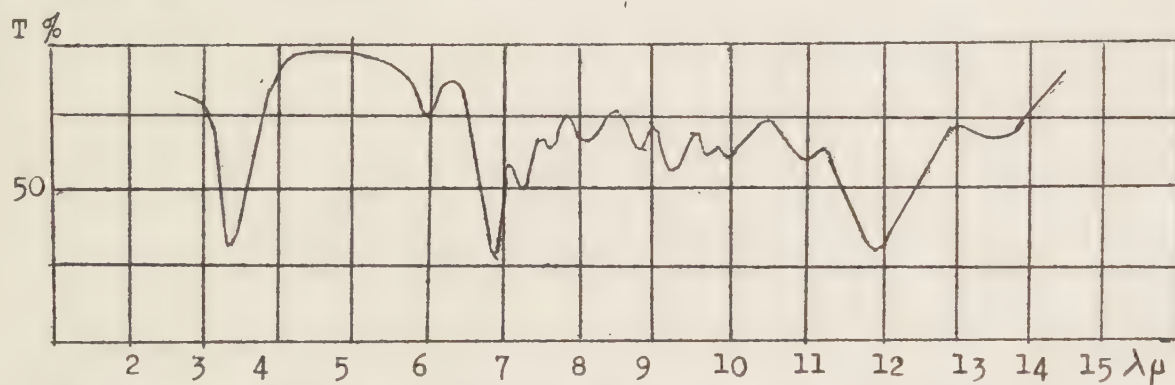


Figure 13 - Spectre du caoutchouc à 7 % de chlore .

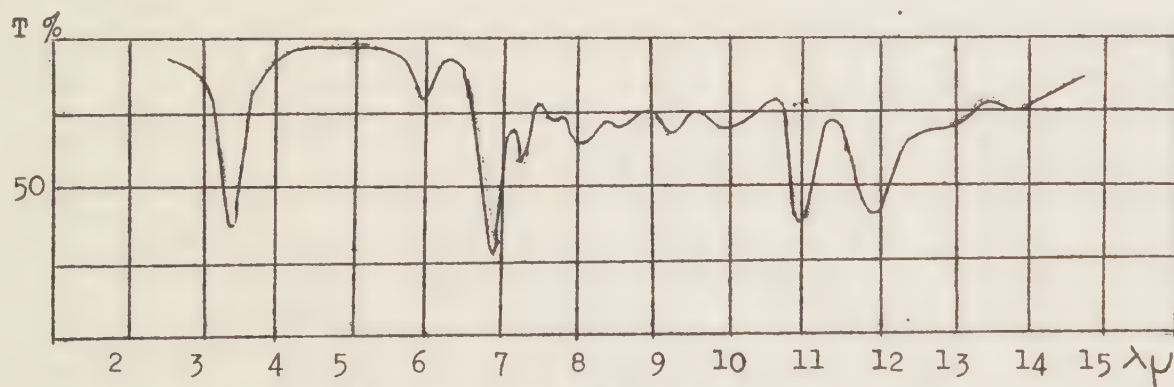


Figure 14 - Spectre du caoutchouc à 14 % de chlore.

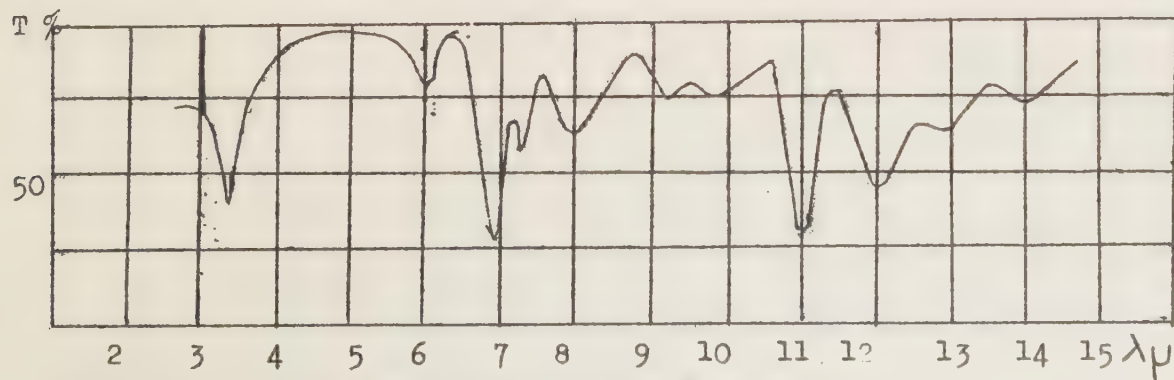


Figure 15 - Spectre du caoutchouc à 21 % de chlore.

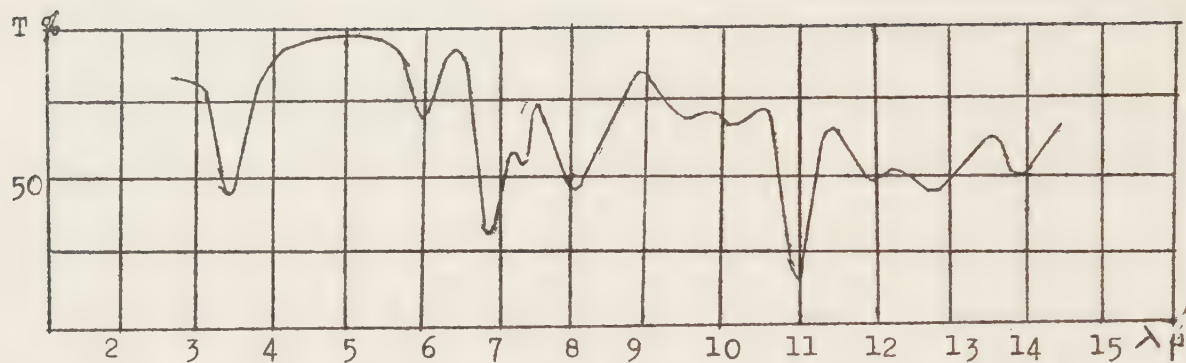


Figure 16 - Spectre du caoutchouc à 29,5 % de chlore.

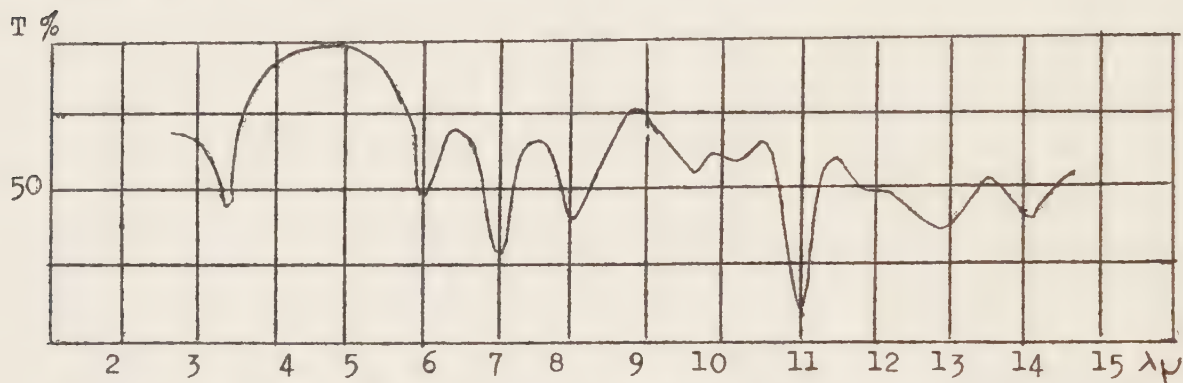


Figure 17 - Spectre du caoutchouc à 35 % de chlore.

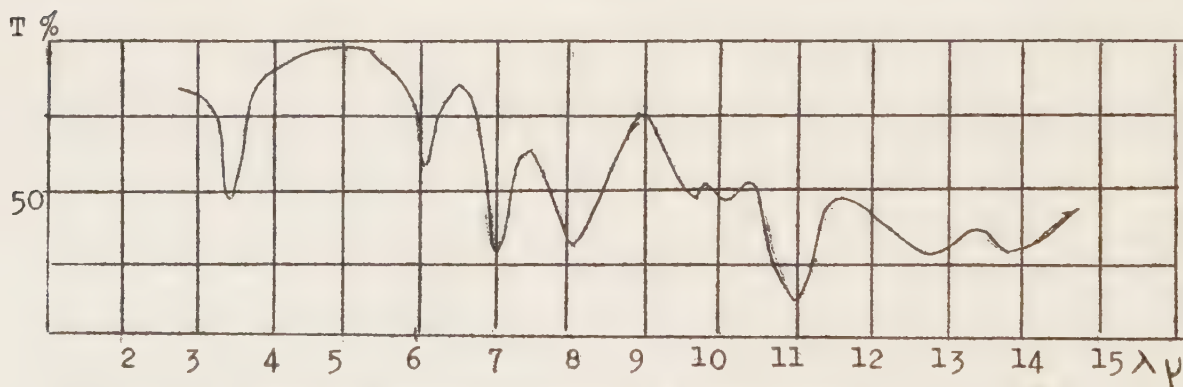


Figure 18 - Spectre du caoutchouc à 39 % de chlore.

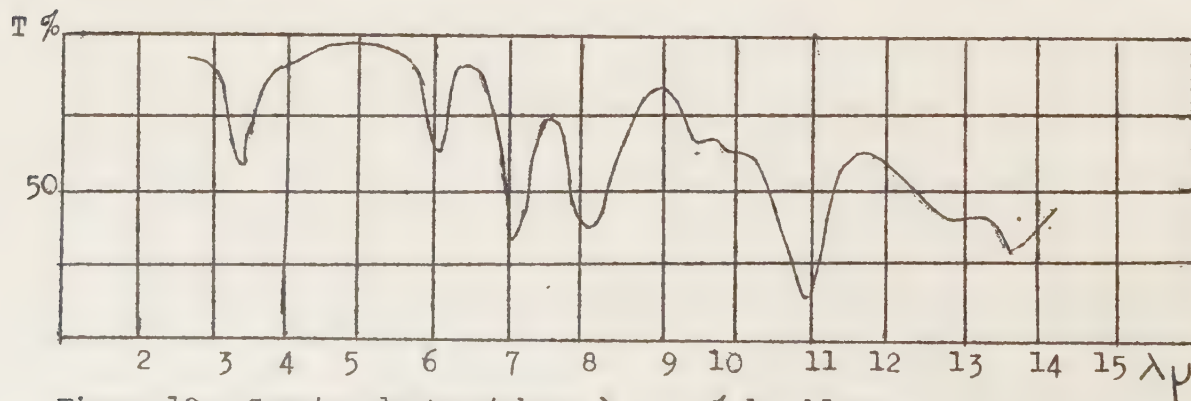


Figure 19 - Spectre du caoutchouc à 44,5 % de chlore.

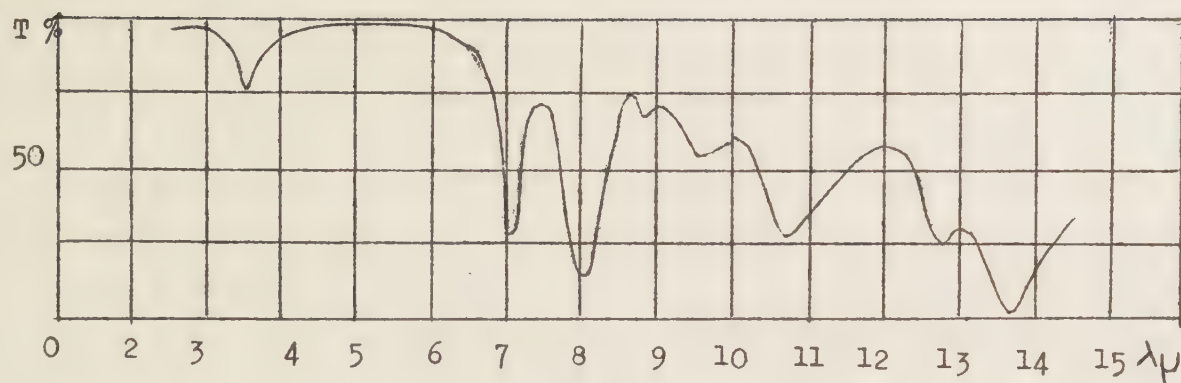


Figure 20 - Spectre du caoutchouc chloré à refus (65,5 % de chlore)

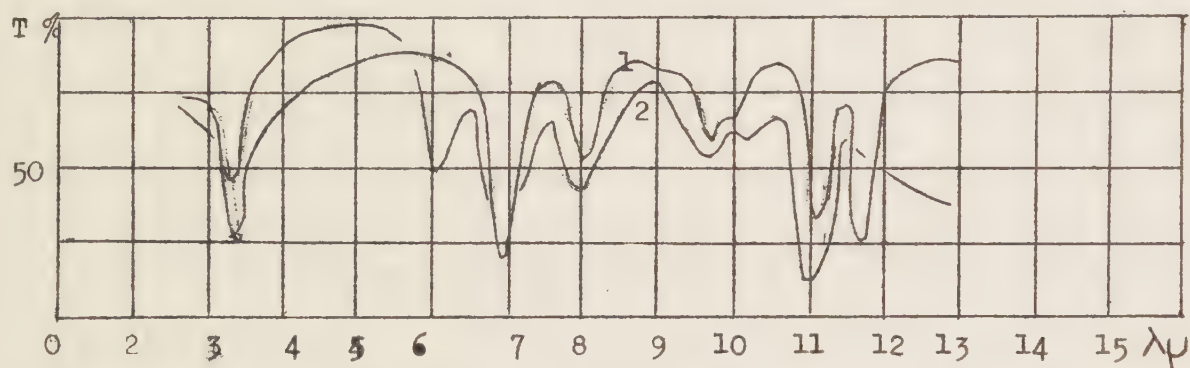


Figure 21 - Spectres du cyclohexane (1) et du caoutchouc à 35 % de chlore (2)

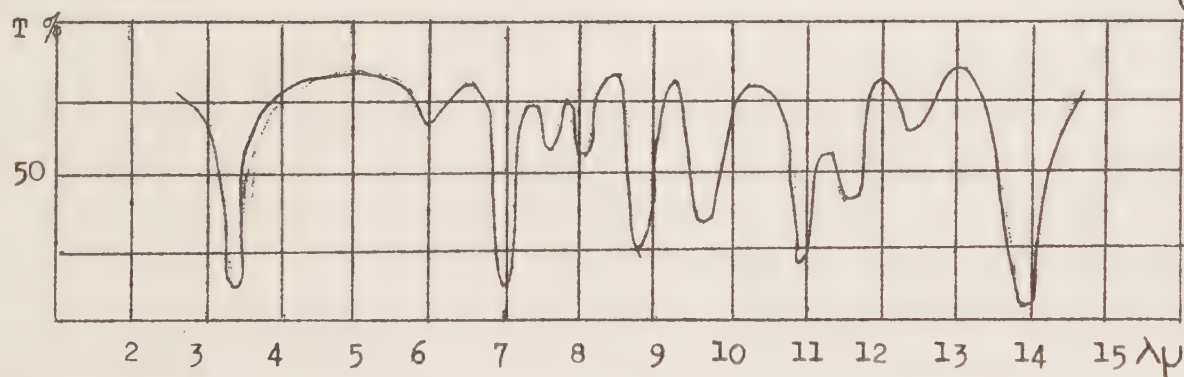
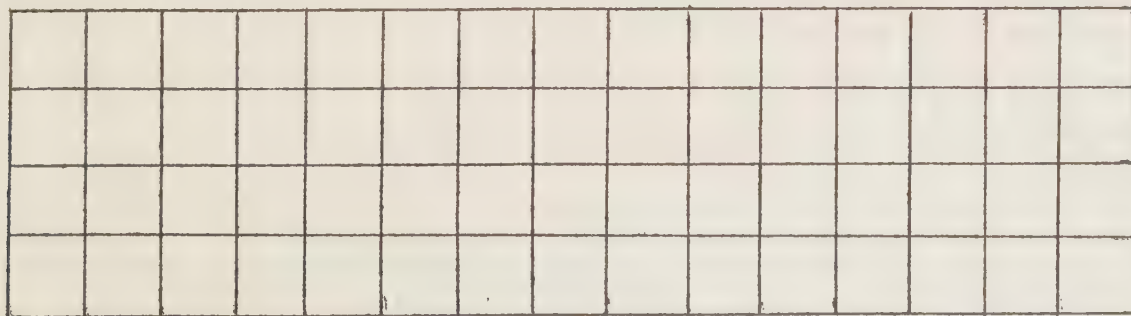


Figure 22 - Spectre du cyclohexène



la raie 6μ due à une vibration $-C=C-$ reste constante jusqu'aux approches de 35% de chlore, croit brusquement en ce point puis diminue régulièrement jusqu'à devenir insensible vers 55% de chlore.

La disparition de la raie 12μ est l'indice des réactions de cyclisation qui se produisent au premier stade de la chloration (voir chapitre 3). Ces phénomènes de cyclisation sont confirmés par l'apparition et l'augmentation des raies 8μ et 11μ , ce qui dote le caoutchouc à 35% de chlore d'un spectre ayant une profonde analogie avec celui du cyclohexane (fig. 17 et 21) : toutes les raies importantes (3,4, 6,9, 8, 9,7 et 11μ) sont communes à l'exception de la raie 6μ . Celle-ci qui est attribuée, on l'a vu, à des doubles liaisons et par suite absente dans le spectre du cyclohexane, est présente dans celui du cyclohexène (fig.22).

Au-delà de 35% de chlore, la raie 8μ continue à croître régulièrement jusqu'à chloration complète. La raie 11μ au contraire après un maximum à 35%, diminue jusque vers 60% de chlore, pour demeurer sensiblement constante au-delà.

Quant aux raies 3,4 et 6,9 μ attribuées toutes deux à des vibrations C-H^(32,33), la première s'affaiblit lentement du caoutchouc naturel au caoutchouc complètement chloré, alors que la seconde garde sensiblement la même intensité.

Les intensités des principales raies pour les différents échantillons étudiés et les caoutchoucs fortement chlorés⁽⁺⁾ sont portées sous la forme $\log I_0/I$ dans le tableau IX. L'évolution de ces mêmes raies en fonction de la teneur en chlore (nombre de Cl/10 C) est représentée graphiquement par les courbes 1, 2, 3, 4 et 5 de la figure 23.

Ces résultats sur les variations des raies sont en assez bon accord avec ceux de Salomon, Van der Schee, Ketelaar et Van Eyk⁽²¹⁾, mais ces auteurs attribuent la diminution de la raie $11,9 \mu$ et l'augmentation simultanée de la raie 11μ à un déplacement des doubles liaisons qui deviendraient du type vinylique. Des doubles liaisons de ce type seraient encore présentes chez les caoutchoucs fortement chlorés.

(⁺) Les résultats concernant les caoutchoucs fortement chlorés ont été empruntés à Alliot et Orsini (31,16).

TABLEAU IX

Teneur en chlore		log I ₀ /I					
	Nombre Cl/10 C	Raie 3,4 μ	Raie 6 μ	Raie 6,9 μ	Raie 8 μ	Raie 11 μ	Raie 12 μ
0	0	0,520	0,106	0,556	0,124	0,054	0,538
7	0,28	0,493	0,119	"	0,180	0,213	0,528
12	0,52	0,560	0,120	"	0,202	0,375	0,372
14	0,62	0,435	0,108	"	0,204	0,426	0,386
21,5	1,03	0,393	0,108	"	0,194	0,560	0,352
29,5	1,60	0,375	0,158	"	0,350	0,812	0,326
33	1,88	0,312	0,164	"	0,380	1,115	0,312
34	1,95	0,349	0,254	"	0,364	0,988	0,307
35	2,03	0,361	0,335	"	0,384	0,982	0,300
39	2,42	0,338	0,252	"	0,497	0,940	
43	2,85	0,271	0,183	"	0,496	0,910	
44,5	3,03	0,257	0,197	"	0,450	0,908	
54,5	4,50	0,196		"	0,680	0,706	
59	5,43	0,161		"	0,780	0,596	
63	6,34	0,127		"	0,875	0,500	
65,5	7,00	0,120		"	0,950	0,550	

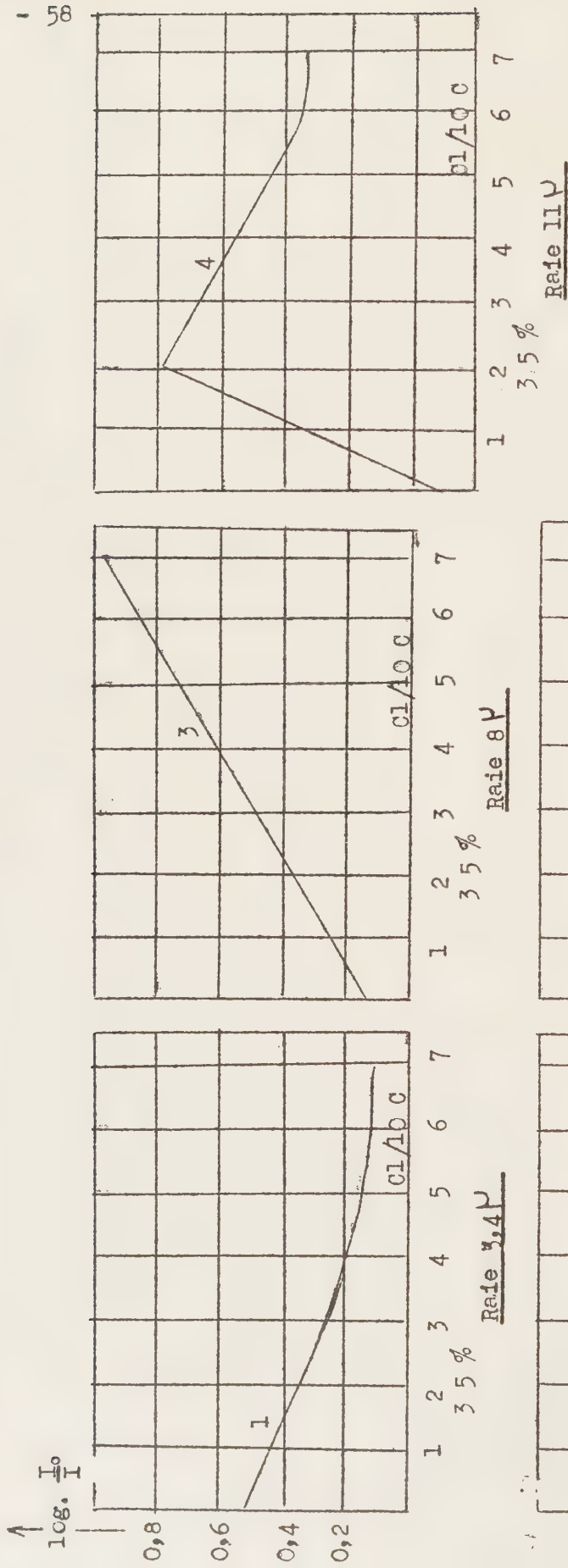


Figure 23- Evolution des principales raies en fonction de la teneur en chlore.
(Nombre Cl/100 C)

Conclusions.

L'étude infrarouge des caoutchoucs partiellement chlorés met en évidence des variations structurales avant 35% de chlore (disparition progressive de la raie $11,9 \mu$, apparition de la raie 11μ , etc..) et vers 35% de chlore (augmentation brusque de la raie 6μ). Ces variations semblent provoquées par des réactions de cyclisation avec formation de cycles en C_6 (analogie avec le spectre du cyclohexane).

Au-delà de 35%, il n'y a pas de nouveaux changements de structure. Les modifications spectrales, assez faibles, semblent dues à la simple fixation de chlore, qui fait disparaître les dernières doubles liaisons vers 55% de chlore (entre 4 et 5 Cl/10 C).

INSTABILITE DES CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES à l'ETAT SOLIDE

Grâce à la viscosimétrie, nous avons pu étudier un aspect de l'instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés : l'évolution de ces produits en solution. L'analyse infra-rouge va nous permettre de suivre leur évolution à l'état solide.

Cette méthode est particulièrement efficace. Grâce à elle, en effet, nous pourrions étudier le vieillissement des caoutchoucs peu chlorés malgré l'insolubilisation qui en est la conséquence. D'autre part, le spectre d'un produit dépendant directement de sa structure, l'analyse infra-rouge permettra de pénétrer la nature exacte des phénomènes en cause.

Mesures.

Nous soumettons des films de caoutchouc à 7, 12, 21,5, 33, 35 et 44,5 % de chlore, successivement à deux traitements thermiques, l'un de 48 h. à 25°, l'autre de 15 h. à 80°, et nous déterminons les variations spectrales qui en résultent.

D'autre part, afin de déterminer l'influence de l'air dans l'évolution des caoutchoucs partiellement chlorés, deux films identiques d'un produit à 34% de chlore sont traités 44 h. à 80°, l'un en présence d'air, l'autre sous vide poussé (10^{-3} mm. de mercure).

Les différents spectres déterminés au cours de cette étude sont portés sur les figures 24 à 30.

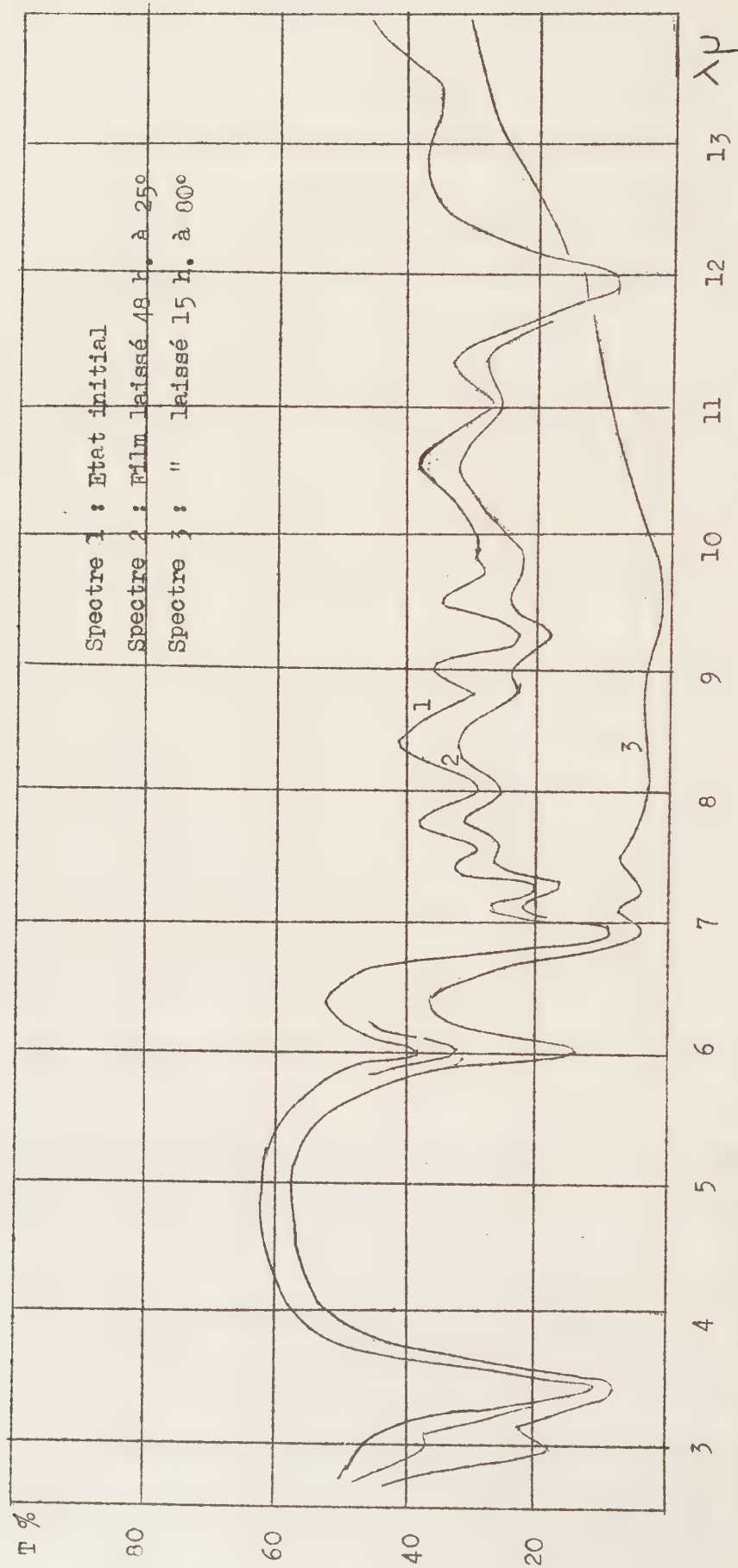


Figure 24 - Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés. Caoutchouc à 7 % de chlore. Vieillessement en présence d'air.

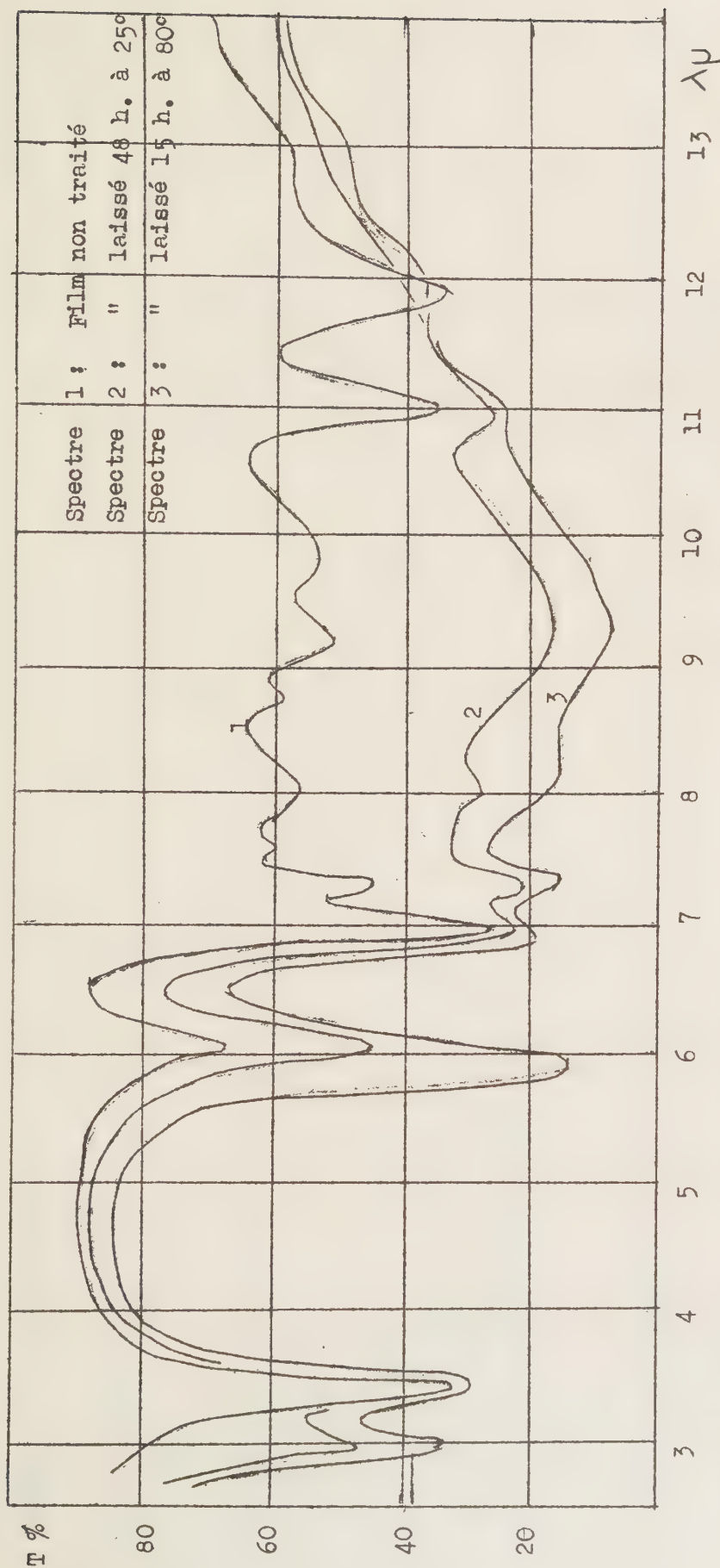


Figure 25.- Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés. Caoutchouc à 12 % de chlore. Vieillessement en présence d'air.

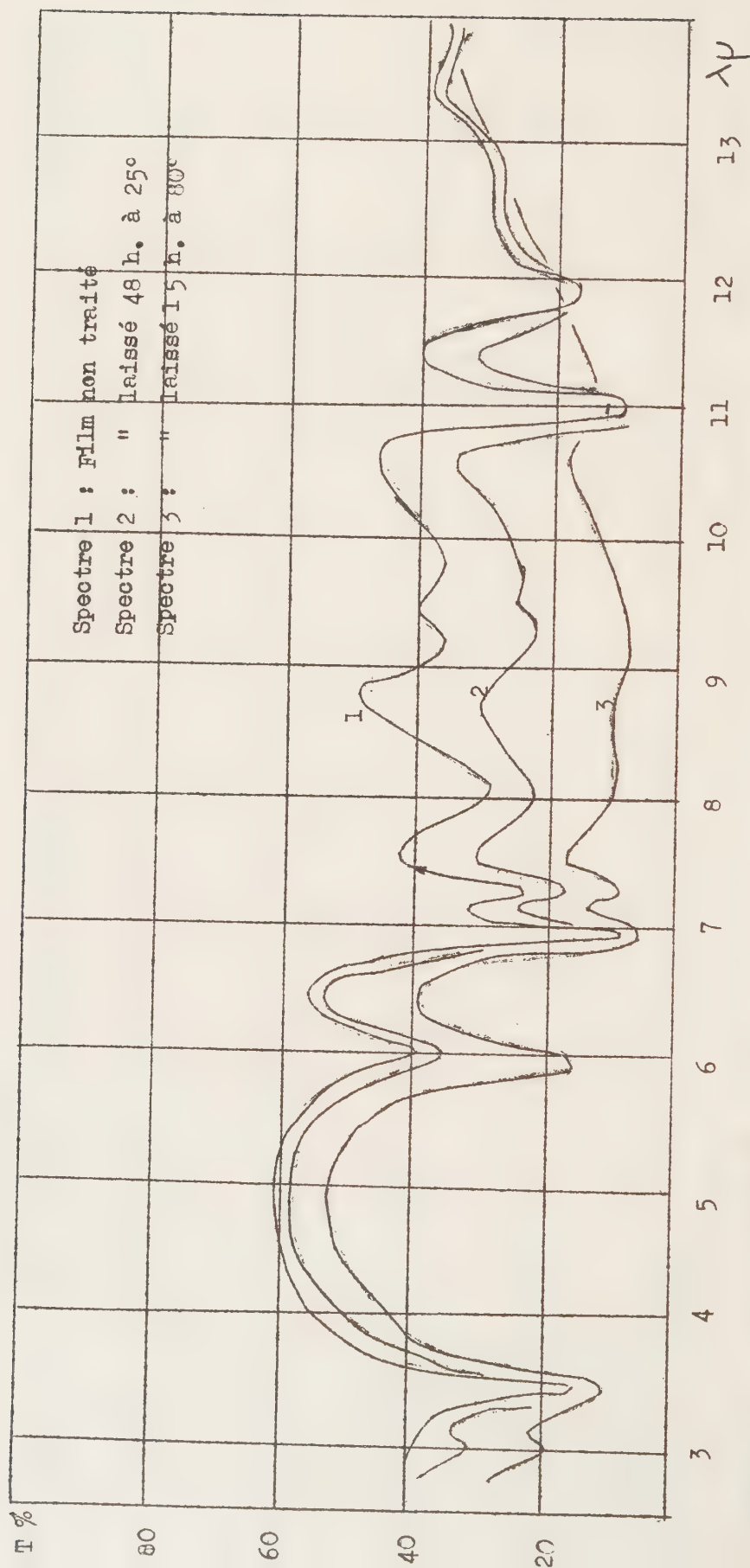


Figure 26 - Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés. Caoutchouc à 21,5 % de chlore. Vieillissement en présence d'air.

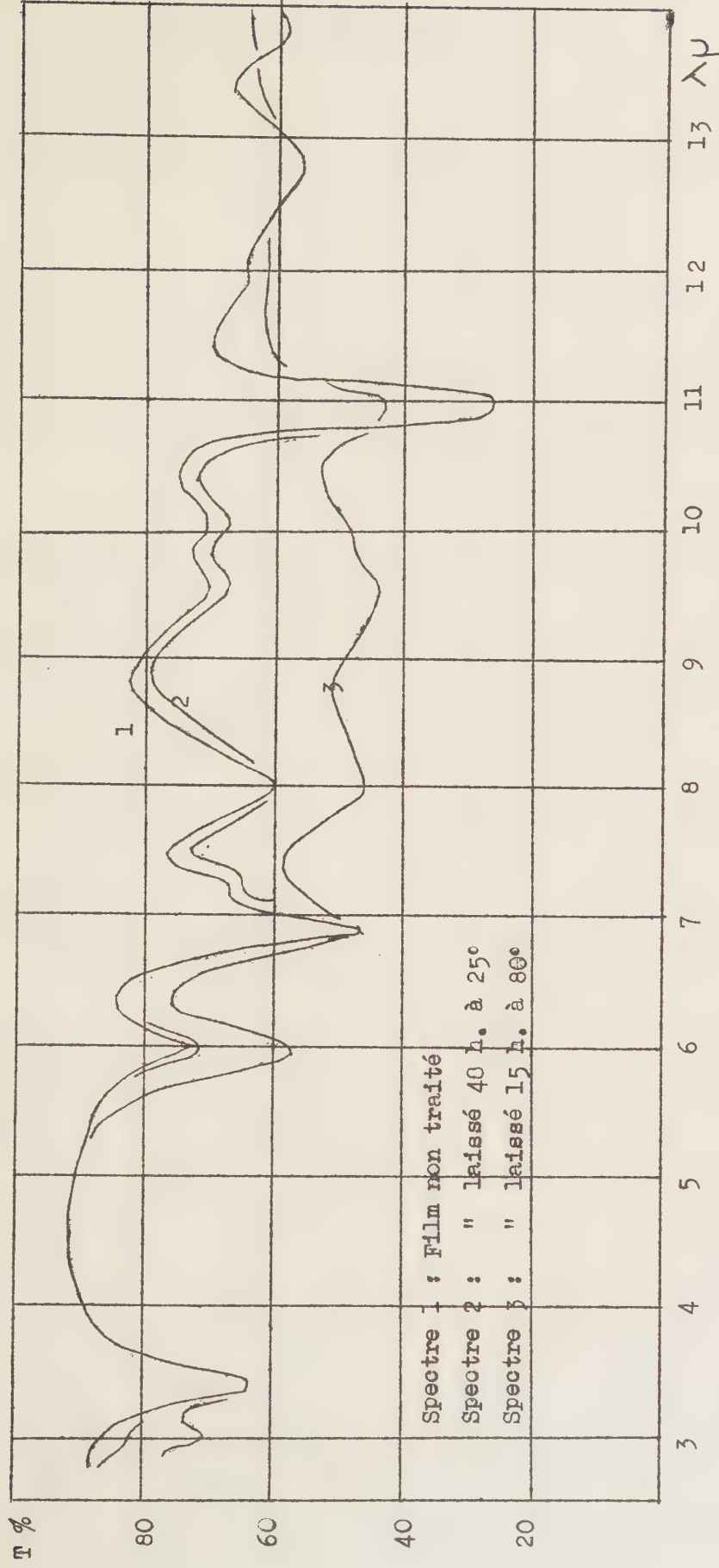


Figure 27 - Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés. Caoutchouc à 33 % de chlore. vieillissement en présence d'air.

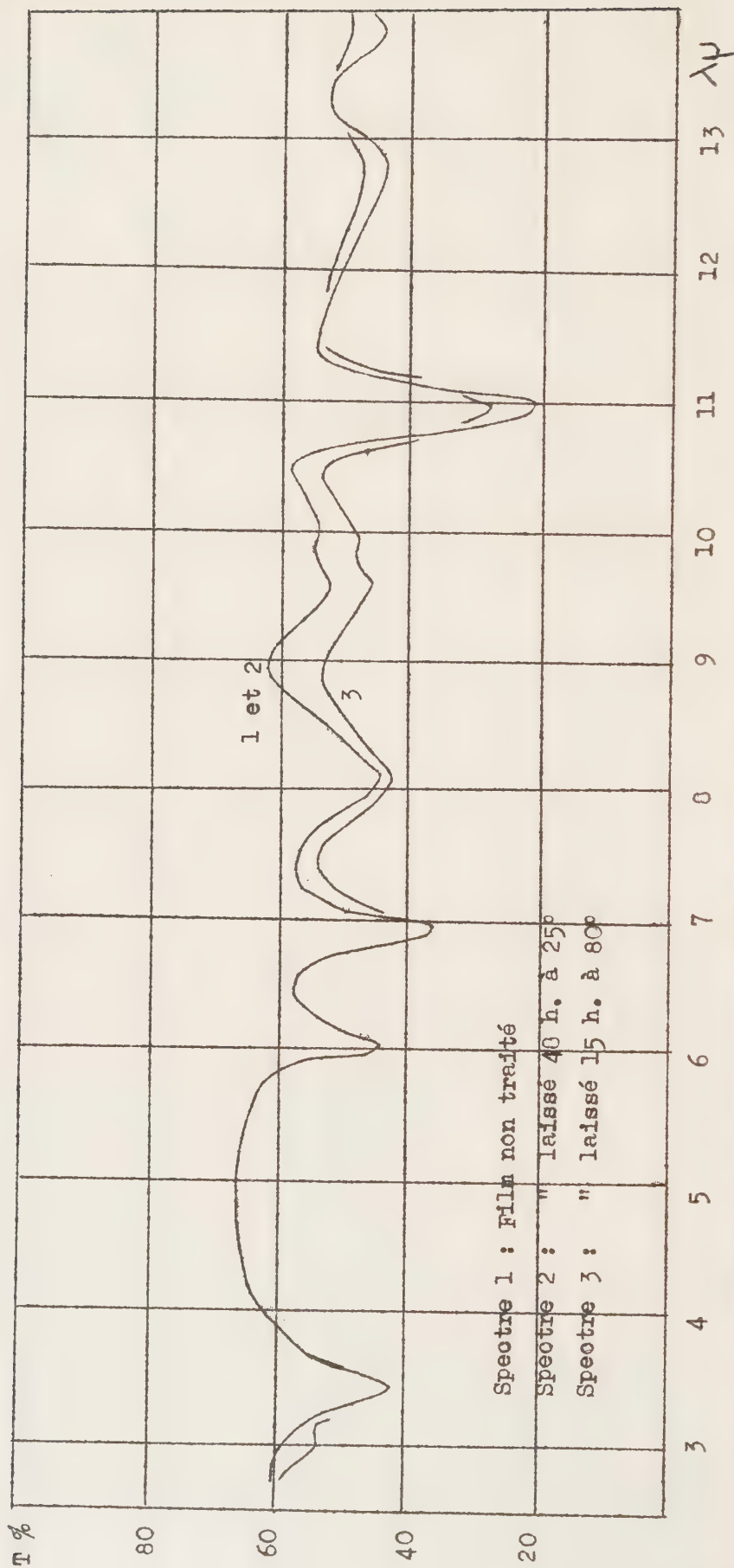


Figure 28 - Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés. Caoutchouc à 35 % de chlore. Vieillissement en présence d'air.

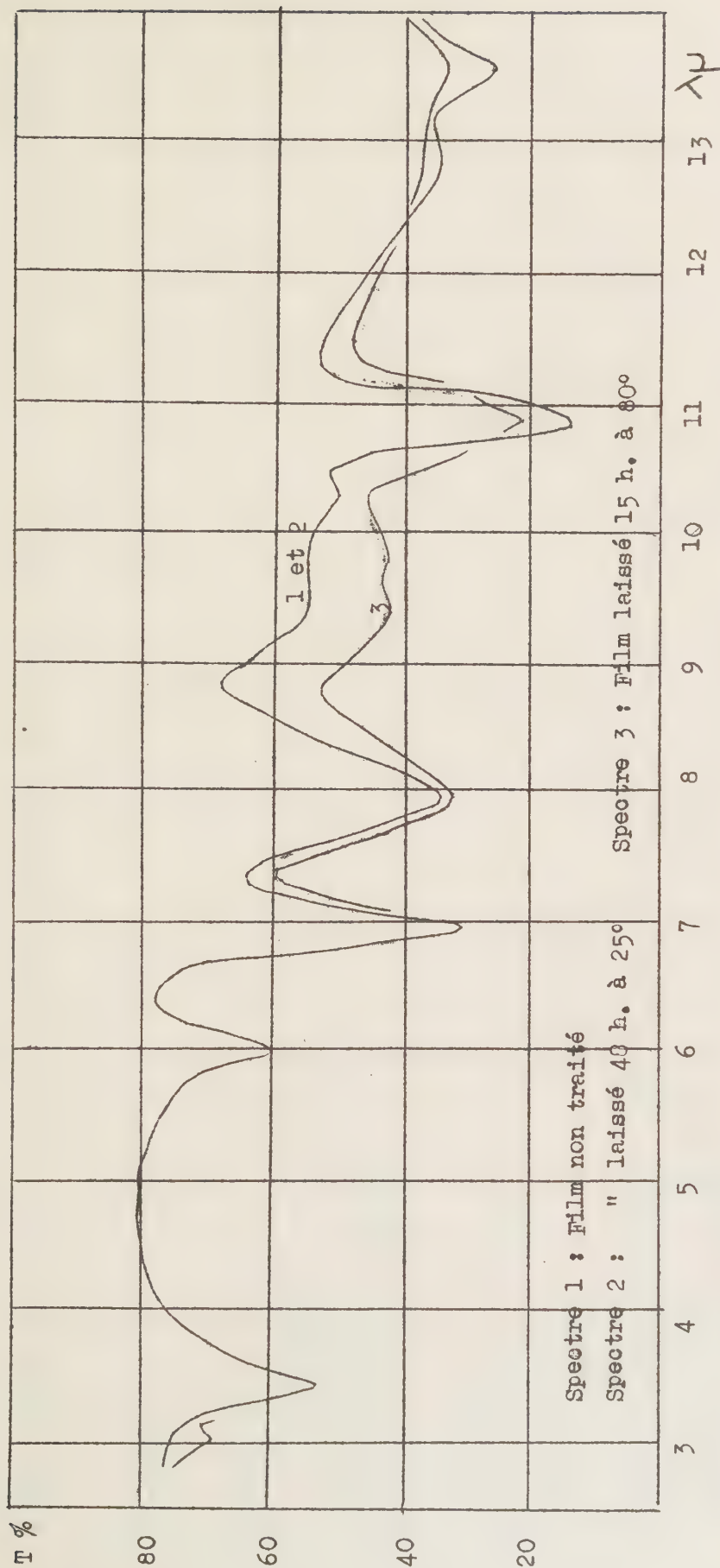


Figure 29 - Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés. Caoutchouc à 44,5 % de chlore. Vieillissement en présence d'air.

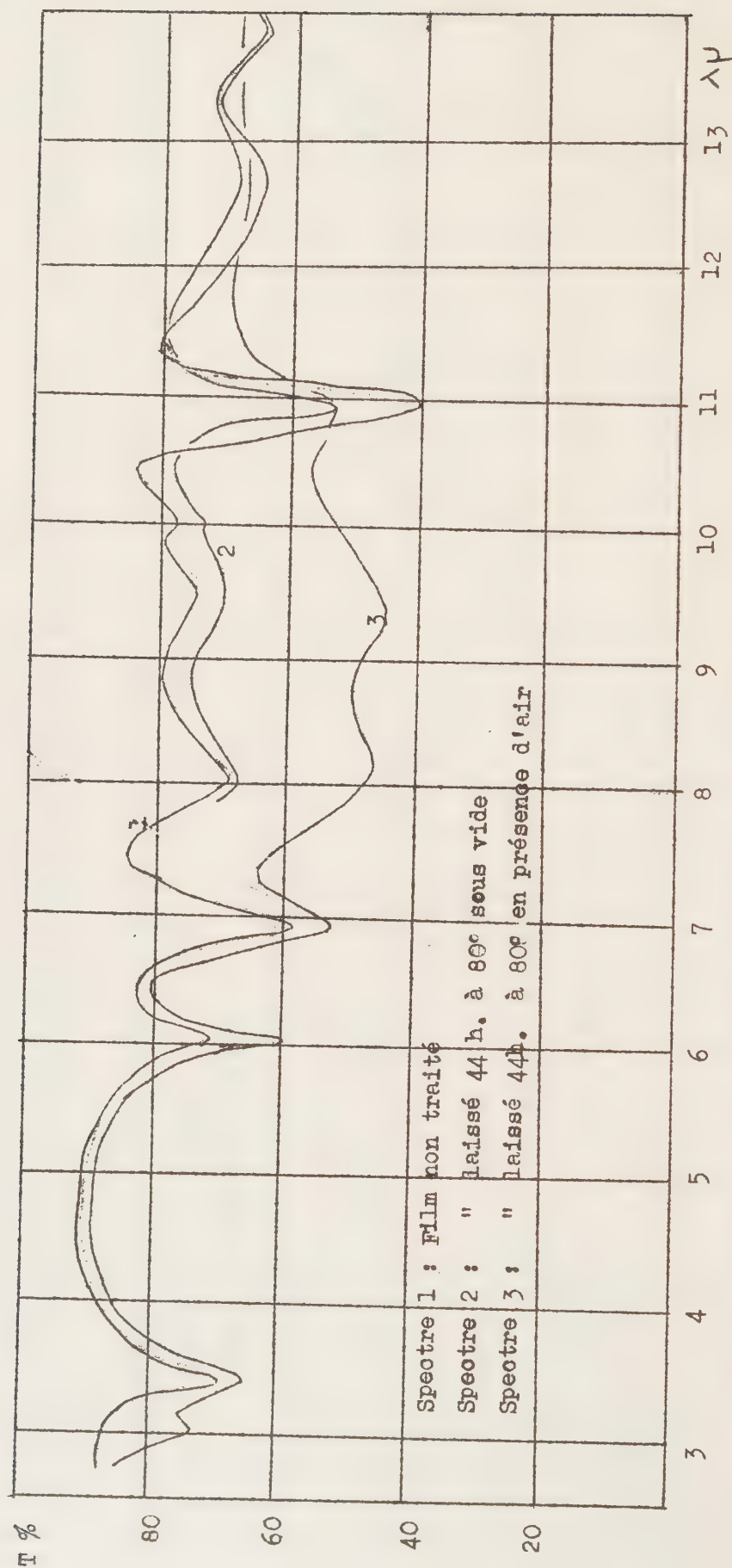


Figure 30 - Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés. Caoutchouc à 34 % de chlore. Vieillissement sous vide et en présence d'air.

Vieillissement en présence d'air.

Notons tout d'abord qu'une différence nette de stabilité se manifeste entre les caoutchoucs titrant au plus 33% de chlore et les produits plus chlorés. En 48 h. à 25° les premiers ont pris une légère teinte brune et sont devenus insolubles. A 80° ces phénomènes sont encore beaucoup plus accentués. Les produits deviennent en outre cassants et perdent des quantités notables d'acide chlorhydrique. Par contre, les caoutchoucs plus chlorés ne varient pas de façon sensible lors du traitement à 25°, et si à 80° ils s'insolubilisent, ils restent néanmoins souples et incolores.

D'autre part, deux phénomènes semblent intervenir dans l'évolution des caoutchoucs partiellement chlorés, l'un qui provoquerait l'insolubilisation et l'autre qui serait cause du brunissement et de la perte des propriétés mécaniques.

Evolution spectrale des caoutchoucs à 7, 12, 21,5 et 33% de chlore -

Les traitements effectués se traduisent dans la région du spectre allant de 7 à 14 μ par une diminution des pourcentages de transmission, avec atténuation des raies. Ce phénomène est particulièrement net pour les produits à 7, 12, et 21,5% de chlore après le traitement à 80°. Il doit sans doute être attribué à la "démolition" de la structure de ces hauts polymères.

Nous notons d'autre part l'augmentation de la raie 6 μ qui peut devenir très importante. Cette augmentation semble due, non pas à l'apparition de nouvelles doubles liaisons, mais à la formation de produits oxydés qui absorbent souvent, eux aussi, dans la région de 6 μ . C'est à ces phénomènes d'oxydation qu'il faut encore attribuer l'apparition d'une raie vers 3 μ .

Evolution spectrale des caoutchoucs à 35 et 44,5% de chlore - L'étude infra-rouge confirme que ces produits présentent une stabilité nettement supérieure à celle des précédents, puisque en 48 h. à 25°, leurs spectres ne varient pas. Et même lors du traitement à 80°, les modifications spectrales restent faibles. La raie 3 μ apparaît à peine. Il n'y a pas augmentation sensible de la raie 6 μ et l'abaissement du spectre au-delà de 7 μ est assez peu important. La seule modification nette est la diminution de la raie 11 μ , diminution que l'on note déjà pour le caoutchouc à 33% de chlore.

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que l'apparition et l'augmentation de la raie 11 μ sont liées aux phénomènes de cyclisation qui se produisent au premier stade de la chloration. La diminution de cette raie pourrait donc signifier une diminution du degré de cyclisation.

Degré d'oxydation - Nous pouvons suivre de façon précise les variations de stabilité des produits étudiés en fonction de leur teneur en chlore en nous basant sur les variations de la raie 6 μ qui est très sensible. Nous définissons dans ce but le "degré d'oxydation" d'un caoutchouc partiellement chloré pour un traitement donné, par l'expression $\log(I_0/I') / \log(I_0/I)$ dans laquelle I/I_0 représente le rapport de transmission initial du produit pour la raie 6 μ , et I'/I_0 le même rapport après traitement.

Les "degrés d'oxydation" des différents échantillons étudiés traités à 25° et à 80° sont portés dans le tableau X et permettent de construire les courbes de la figure 31. Il en ressort que l'instabilité, tout au moins en ce qui concerne les phénomènes d'oxydation, passe par un maximum vers 12% de chlore (0,5 Cl/10 C), décroît ensuite régulièrement jusque vers 34-35% de chlore où elle subit une variation brusque. Les caoutchoucs chlorés sont ensuite beaucoup plus stables.

Vieillissement sous vide . (figure 30)

Les phénomènes d'oxydation mis en évidence dans le cas du vieillissement à l'air expliquent le brunissement des produits. Mais à quelle cause attribuer l'insolubilisation ? Ce phénomène est-il lié à l'oxydation ? Il ne le semble pas puisque chez les caoutchoucs assez fortement chlorés traités à 80° en présence d'air, l'oxydation est faible alors que l'insolubilisation est totale. Mais seul un traitement sous vide peut apporter des renseignements précis sur cette question.

Rappelons qu'un film de caoutchouc à 34% de chlore a été placé 44 h. à 80° sous vide poussé. Afin de servir d'élément de comparaison un film identique a été soumis au même traitement mais à l'air. Ce dernier est devenu insoluble, brun et cassant. Par contre le film traité sous vide est resté souple et incolore. Il s'est cependant complètement insolubilisé.

TABLEAU X

Teneur en chlore		Produit non traité	Traitement I (48 heures à 25°C)		Traitement II (15 heures à 80°C)	
%	Nombre Cl/100	$\log \frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I'}$	$\log \frac{I_o}{I'} / \log \frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I'}$	$\log \frac{I_o}{I'} / \log \frac{I_o}{I}$
7	0,28	0,223	0,287	1,29	0,646	2,90
12	0,52	0,157	0,340	2,16	0,884	5,63
21,5	1,03	0,205	0,240	1,17	0,639	3,12
33	1,88	0,102	0,108	1,05	0,218	2,14
35	2,03	0,176	0,176	1,00	0,176	1,00
44,5	3,03	0,125	0,125	1,00	0,125	1,00

Ceci montre déjà que oxydation et insolubilisation sont deux phénomènes différents pouvant se produire indépendamment l'un de l'autre.

L'analyse infrarouge de son côté nous apporte des renseignements intéressants. Alors que le spectre du produit traité à l'air a subi des modifications extrêmement importantes, celui du produit traité sous vide a peu varié. Outre une légère diminution des pourcentages de transmission dans la région de 8 à 10,5 μ , on note seulement une diminution importante de la raie 11 μ .

L'insolubilisation est donc liée à cette variation de la raie 11 μ . D'autre part ce phénomène est bien indépendant de l'oxydation puisque la raie 11 μ prend sensiblement la même valeur après les traitements sous vide et à l'air.

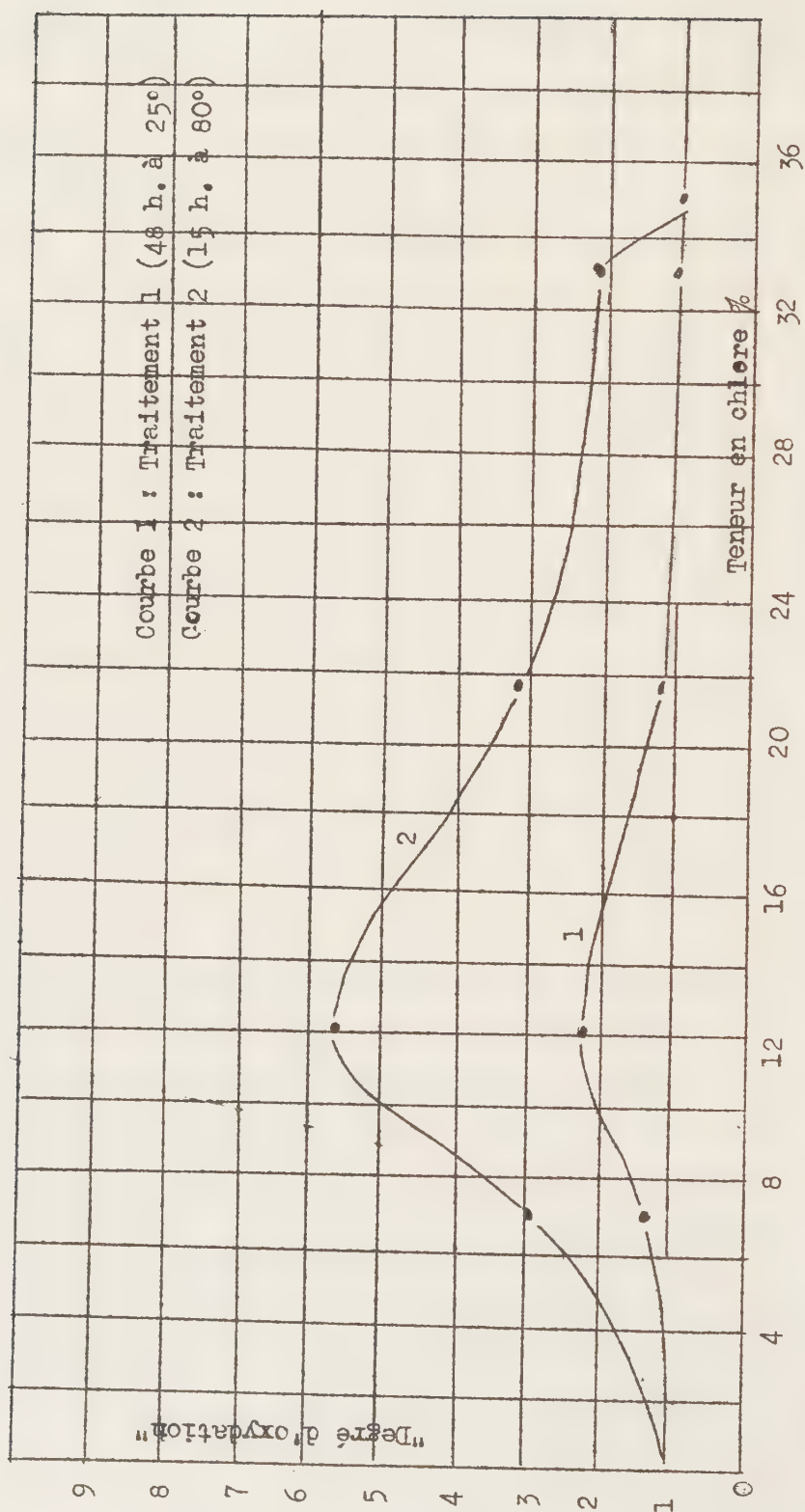


Figure 31 - Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés. Variations du "degré d'oxydation" en fonction de la teneur en chlore.

Conclusions.

L'étude de l'instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés à l'état solide nous permet les conclusions suivantes :

L'évolution de ces produits en présence d'air est la résultante de deux séries de réactions, toutes deux favorisées par la température :

- réactions d'oxydation (brunissement, fragilité),
- réactions intermoléculaires (insolubilisation).

En ce qui concerne les phénomènes d'oxydation, l'instabilité passe par un maximum vers 12% de chlore (0,5 Cl/10 C) pour diminuer ensuite régulièrement jusqu'à 34-35% de chlore (2 Cl/10 C) et subir en ce point une variation brusque. Au-delà les caoutchoucs chlorés sont beaucoup plus stables.

Quant aux réactions intermoléculaires, faciles chez les produits peu chlorés, elles deviennent, elles aussi, beaucoup plus difficiles à partir de 34-35% de chlore.

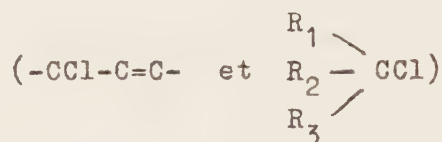
Cette augmentation brusque de la stabilité vers 35% de chlore est l'indice d'un changement de structure.

Chapitre V

REACTIVITE A L'ANILINE DES CAOUTCHOUCS CHLORES

REACTIVITE des ATOMES de CHLORE FIXES AU COURS DE LA CHLORATION

Salomon, Koningsberger et Ultée (³⁴) ont montré que l'action des bases organiques peut être utilisée pour l'identification des groupes halogénés dans les polymères. Van Amerongen, Koningsberger et Salomon (²⁰) ont employé cette méthode dans l'étude de la chloration du caoutchouc, se basant sur le fait que les chlorures allyliques et tertiaires :



réagissent rapidement avec l'aniline à 100°, alors que les dichlorures à atomes de chlore voisins et les polychlorures du type $\begin{array}{c} -C-C-C-C- \\ | \quad | \\ Cl \quad Cl \end{array}$ ne libèrent qu'une partie de leur chlore et à une vitesse beaucoup plus faible.

Ces auteurs ont constaté que pour les caoutchoucs à 30% de chlore, 80% de l'halogène est sous une forme réactive. Ce pourcentage décroît au fur et à mesure que le taux de chlore augmente, et la réactivité est tombée à 15% pour les produits à 60-66% de chlore. Van Amerongen et ses collaborateurs concluent que le chlore est d'abord principalement lié au caoutchouc par substitution en position allylique. Ils supposent d'autre part au cours de la chloration des déplacements des doubles liaisons.

A la lumière des résultats déjà apportés par nos recherches, nous avons repris l'étude de l'action de l'aniline sur les caoutchoucs chlorés en concentrant plus spécialement notre effort sur les produits titrant de 34 à 36% d'halogène. Dans cette zone, en effet, il se produit des transformations structurales importantes.

Mesures.

On chauffe à 100° pendant un temps variable, 50 mg environ du polymère considéré et 4 cm³ d'aniline pure dans un flacon hermétiquement bouché. Le flacon est ensuite transvasé dans un bécher, puis rincé avec

20 cm³ d'acide nitrique dilué (d:1,13). La solution obtenue est chauffée quelques minutes à 80° et le chlore libéré par l'aniline est dosé potentiométriquement par le nitrate d'argent N/25 (voir dosage de chlore, Chapitre II).

Sur chaque échantillon nous effectuons une série de mesures pour différents temps d'action de l'aniline allant de dix minutes à 200 heures.

Nous étudions ainsi des caoutchoucs à 27, 34, 35, 35,5, 39, 44,5, 55, 59 et 65,5% de chlore. Les produits à 27, 34 et 35% de chlore proviennent du fractionnement d'un même caoutchouc à 20% environ de chlore:

- le premier constitue la fraction 3
- le second, la fraction 1,
- le troisième est tiré de la fraction 1 précédente par un nouveau fractionnement.

Quant au produit à 35,5% de chlore, il est constitué par la fraction moyenne d'un caoutchouc à 35-36% .

Résultats.

Les mesures effectuées permettent de construire une série de courbes (fig.32 à 34). Chaque courbe, caractéristique d'un produit, donne le pourcentage de chlore enlevé par l'aniline à 100° en fonction du temps.

Caoutchouc à 27% de chlore (fig.32) - Ce produit perd la totalité de son chlore en moins de 10 heures. Le départ d'halogène est très facile puisque en deux heures, 96% du chlore sont déjà fixés par l'aniline.

Ce résultat, en accord avec ceux de Van Amerongen, confirme l'hypothèse selon laquelle le chlore fixé au début de la chloration est bien de nature allylique.

Caoutchoucs à 34, 35, 35,5 et 39% de chlore - (fig.32 et 33). Les courbes représentatives d'abord verticales, s'incurvent ensuite jusqu'à devenir sensiblement horizontales. Il en ressort que dans ces produits coexistent deux types de chlore, l'un très réactif de nature allylique, l'autre très stable.

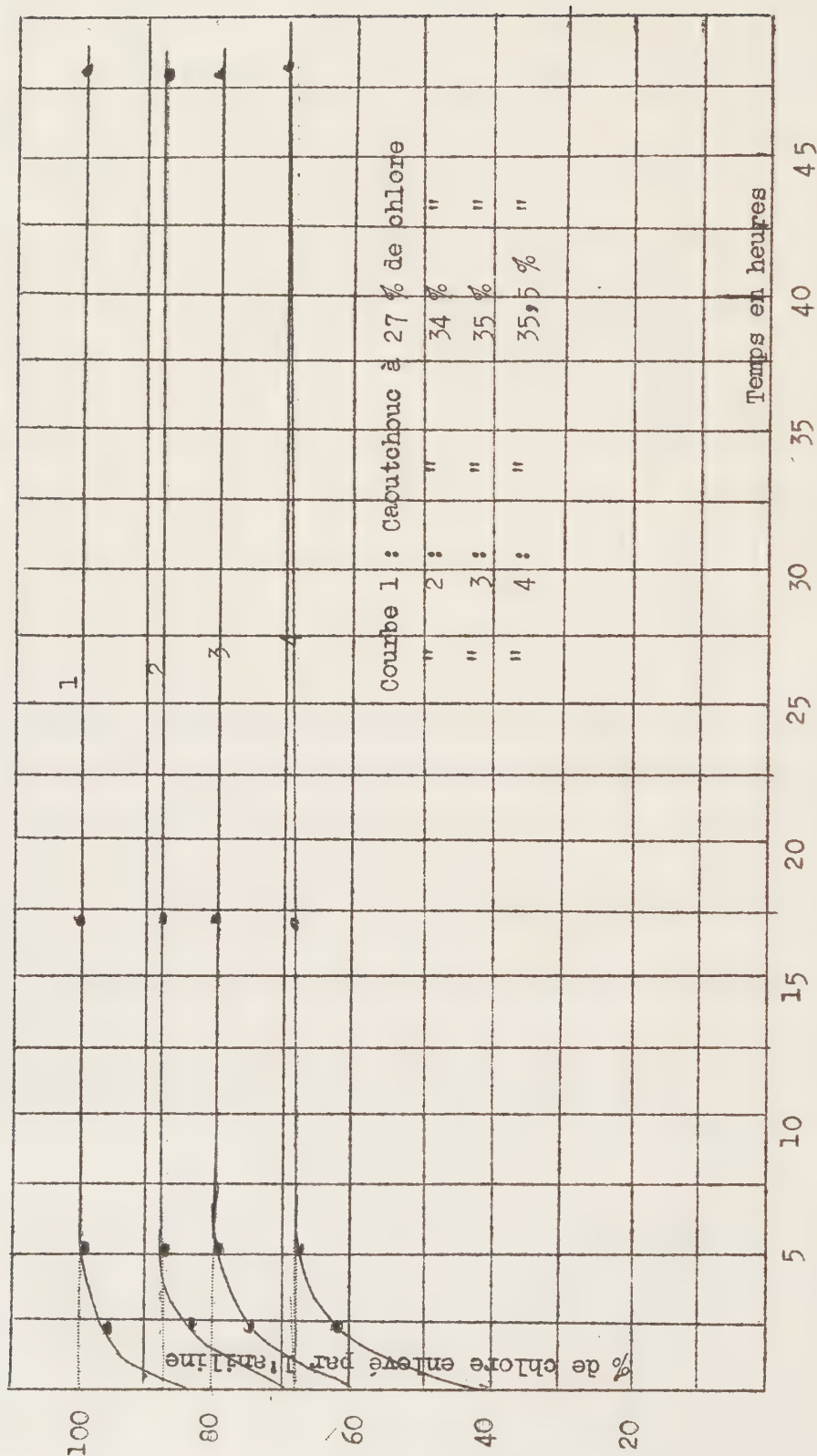


Figure 32 - Réactivité à l'aniline des caoutchoucs chlorés (100° C). Caoutchoucs à 27, 34, 35, 35,5 % de chlore. % de chlore enlevé par l'aniline en fonction du temps.

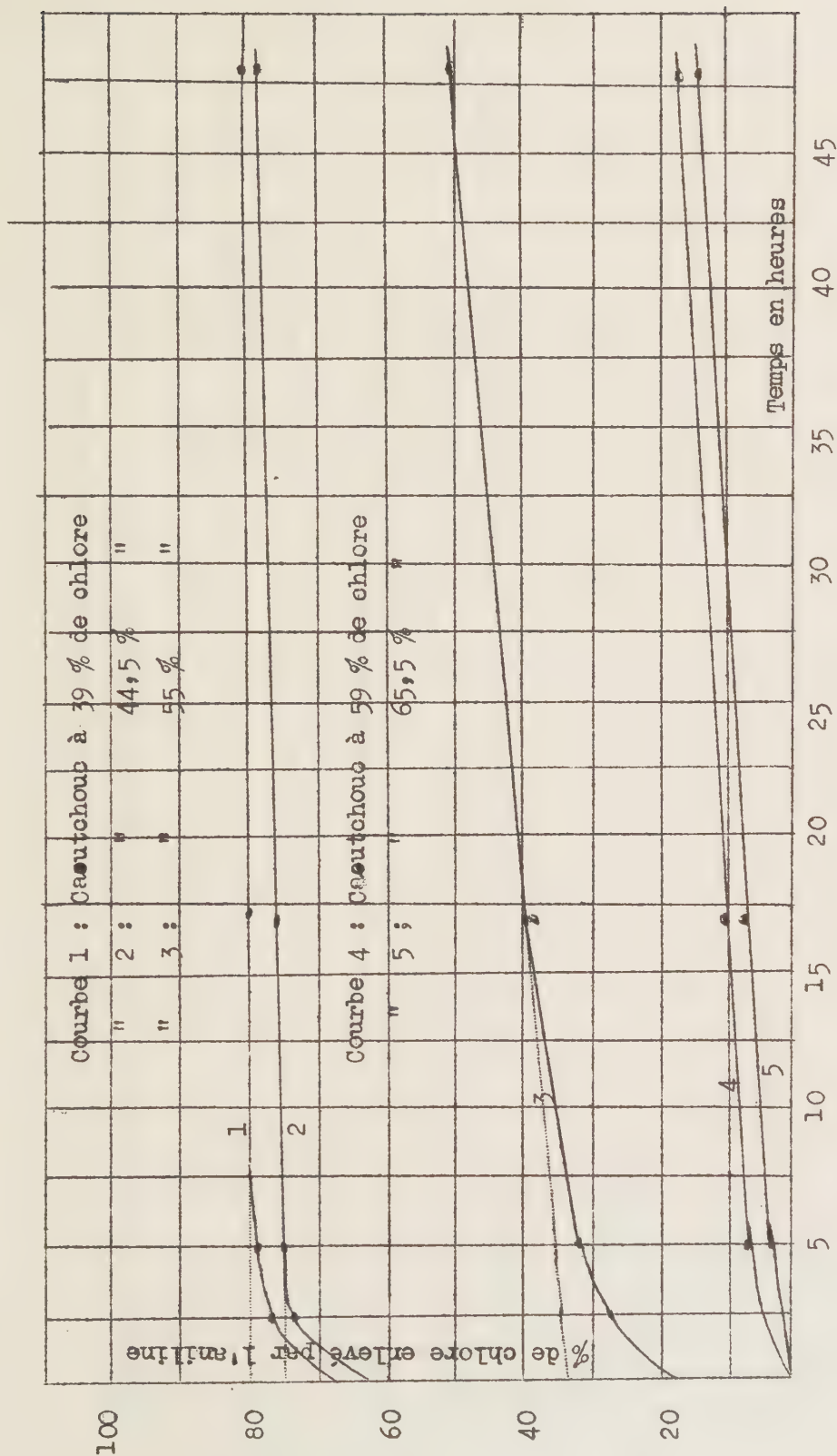


Figure 33 - Réactivité à l'aniline des caoutchoucs chlorés (100° C). Caoutchoucs à 39, 44,5, 55, 59 et 65,5 % de chlore. % de chlore enlevé par l'aniline en fonction du temps.

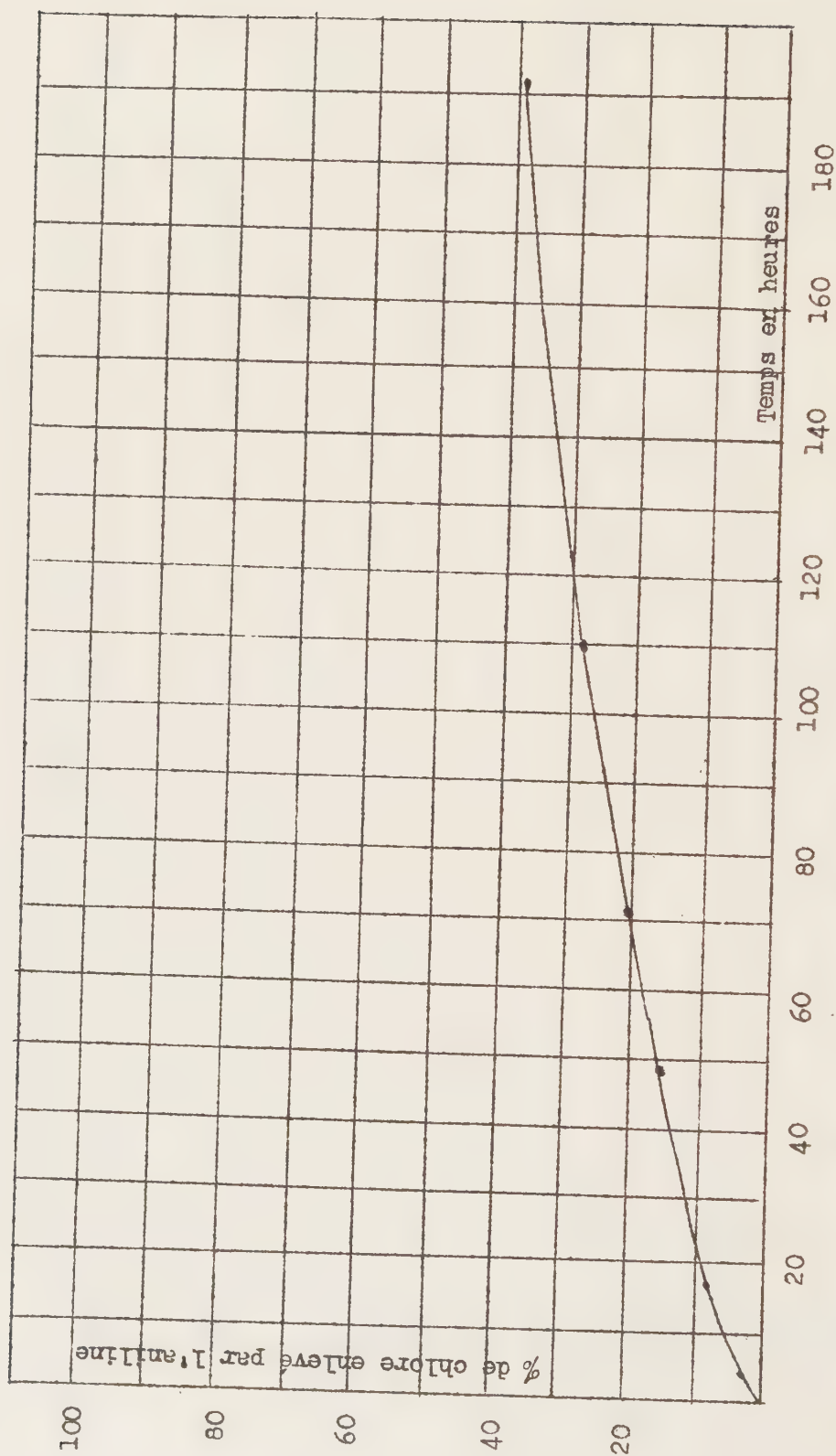


Figure 34 - Réactivité à l'aniline des caoutchoucs chlorés (100° C). Caoutchouc à 65,5 % de chlore. % de chlore enlevé par l'aniline en fonction du temps.

Caoutchoucs à 44,5 et 55% de chlore - (fig.33). Alors que les courbes précédentes se rapprochent rapidement de l'horizontale, les courbes représentatives des produits à 44,5 et 55% de chlore présentent longtemps une certaine pente. Ce phénomène est particulièrement net pour le caoutchouc à 55% .

On peut conclure à la présence d'un troisième type de chlore, beaucoup moins réactif que le chlore allylique, mais présentant néanmoins une certaine labilité.

Caoutchoucs à 59 et 65,5 % de chlore (Fig.33 et 34) - On ne peut caractériser nettement chez ces produits différents types de chlore, les courbes ne présentant pas de changement de pente net. L'allure générale de ces dernières semble cependant indiquer que les caoutchoucs à 59 et 65,5 % ne contiennent plus de chlore allylique, mais présentent à côté du chlore stable, une ou plusieurs formes d'halogène moyennement réactives.

Différents types de chlore chez les caoutchoucs chlorés.

Nous avons mis en évidence chez les caoutchoucs chlorés trois principales formes de chlore:

- la première très réactive, seule présente jusqu'à 35% de chlore, disparaît entre 55 et 59% ,
- la seconde, très stable, apparaît vers 35% de chlore et devient de plus en plus importante jusqu'à chloration totale.
- la troisième présentant une réactivité moyenne, existe chez les caoutchoucs déjà fortement chlorés. On la met en évidence à partir de 44,5 % de chlore.

Afin d'éviter toute confusion dans la suite de cet exposé, nous désignerons par "chlore réactif" la première forme seulement.

Il est possible de déterminer les pourcentages de "chlore réactif" présents dans les échantillons étudiés en se basant sur les considérations suivantes. L'aniline étant en excès, nous avons dès le début réaction de cette base non seulement avec le "chlore réactif", mais aussi avec le chlore restant, qu'il soit très stable ou non. L'action de

l'aniline sur le chlore réactif se manifeste graphiquement par une pente très forte au départ. On peut admettre qu'elle est terminée lorsque la courbe, après s'être incurvée, devient sensiblement linéaire. La pente de cette partie linéaire est fonction de la réactivité du chlore restant. Aussi, en admettant que la vitesse de ce second processus de déchloration est la même depuis le début, il suffit d'extrapoler la partie linéaire de la courbe jusqu'à un temps nul pour avoir avec une bonne approximation le pourcentage de "chlore réactif".

Les pourcentages de "chlore réactif" sont portés dans le Tableau XI. Ils sont en outre exprimés graphiquement en fonction de la teneur en chlore (fig.35).

Il en ressort que le caoutchouc qui, au début de sa chloration, ne contient que du "chlore réactif" subit vers 35% (2 Cl/10 C) des transformations internes qui font passer une partie de ce chlore de la forme réactive à une forme stable. Au-delà de ce point, le pourcentage de "chlore réactif" augmente à nouveau, passe par un maximum vers 40% et décroît pour devenir nul entre 55 et 59% de chlore.

Les trois échantillons à 34, 35, 35,5% de chlore présentent des pourcentages de "chlore réactif" de plus en plus faibles (respectivement 87,5, 80 et 68%), représentatifs de l'évolution que subit le caoutchouc au cours de sa chloration vers 35% de chlore. On peut admettre que pour le produit à 35,5% cette évolution est terminée. Rappelons, en effet, qu'il provient d'un caoutchouc ayant légèrement dépassé 35% de chlore, et qu'à ce stade la chloration se poursuit de façon sensiblement homogène, alors que chez les produits moins chlorés les fractions à 35% de chlore ne fixent plus d'halogène avant que les fractions moins chlorées n'aient atteint le même taux.

Mais le pourcentage de 68% de "chlore réactif" trouvé pour l'échantillon à 35,5 %, ne correspond pas entièrement à du chlore allylique. En effet, toute l'étude précédente a été faite à 100°. Or, à cette température, il se produit chez les caoutchoucs partiellement chlorés des phénomènes importants de dégradation qui peuvent provoquer la libération d'une quantité non négligeable de chlore. Aussi les pourcentages de "chlore réactif" déterminés d'après les courbes à 100° seront probablement supérieurs aux pourcentages de chlore allylique réellement présents.

TABLEAU XI

Teneur en chlore		"Chlore réactif"
%	Nombre Cl/10C	%
27	1,40	100
34	1,95	87,5
35	2,03	80
35,5	2,07	68
39	2,42	80
44,5	3,03	74,5
55	4,57	33,5

Afin de déterminer la teneur vraie en chlore allylique du caoutchouc à 35,5 %, nous avons repris l'étude de ce produit en le soumettant à l'action de l'aniline non plus à 100° mais à 25°C. Dans ces conditions, les phénomènes de dégradation sont négligeables.

Action de l'aniline à 25° sur le caoutchouc à 35,5 % de chlore - La courbe représentative (fig.36) après une montée rapide accuse un changement de pente net et devient sensiblement linéaire. L'extrapolation de la partie linéaire jusqu'à un temps nul nous fournit le pourcentage réel de chlore allylique, soit 51%. Sachant qu'un caoutchouc à 35,5% de chlore contient approximativement 2 atomes de chlore par groupement en C₁₀ (exactement 2,07), nous voyons qu'une transformation structurale fait passer un atome d'halogène sur deux de la forme allylique à une forme stable.

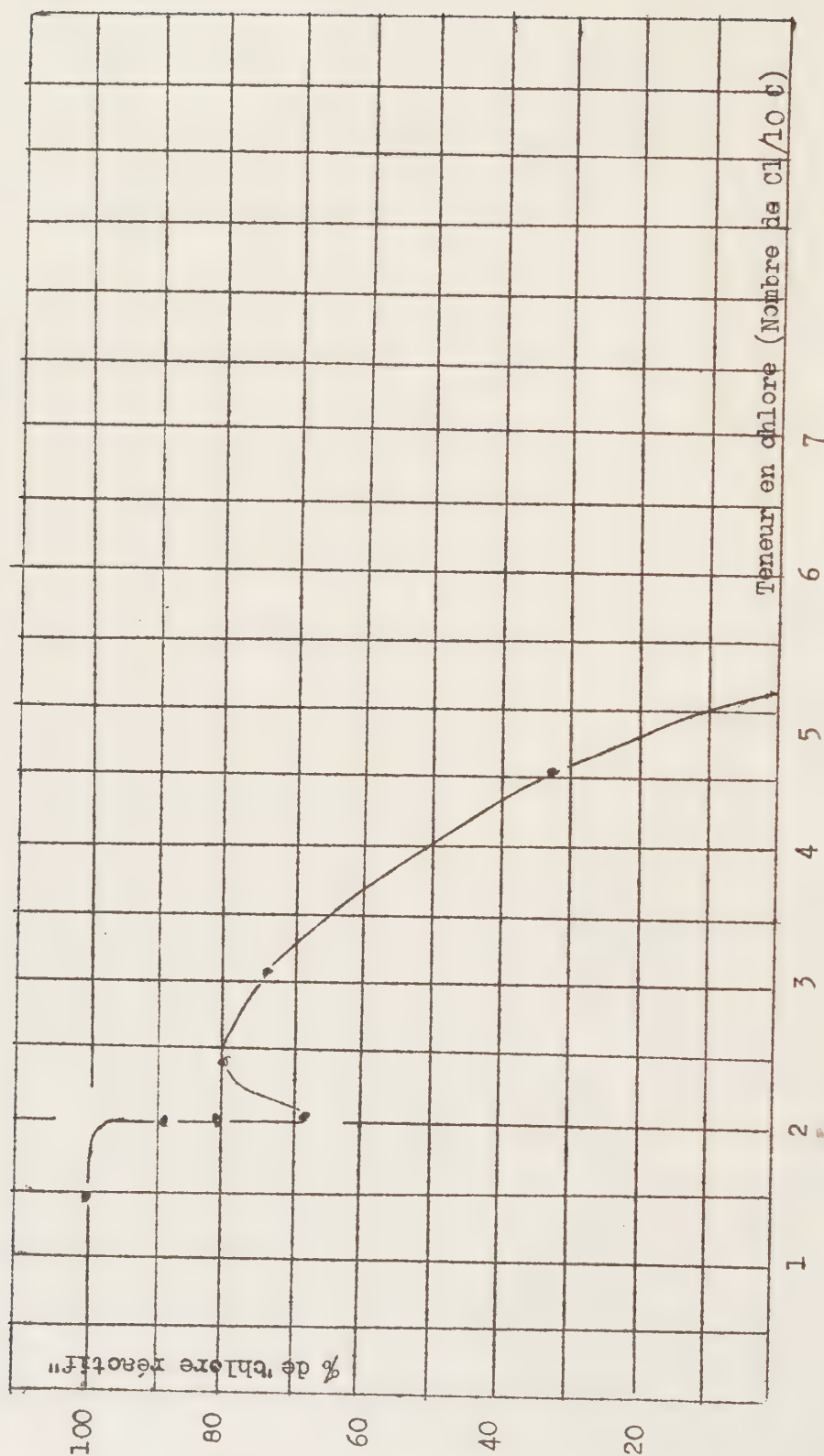


Figure 35 - Réactivité à l'aniline des caoutchoucs chlorés (100° C). % de "chlore réactif" en fonction de la teneur en chlore.

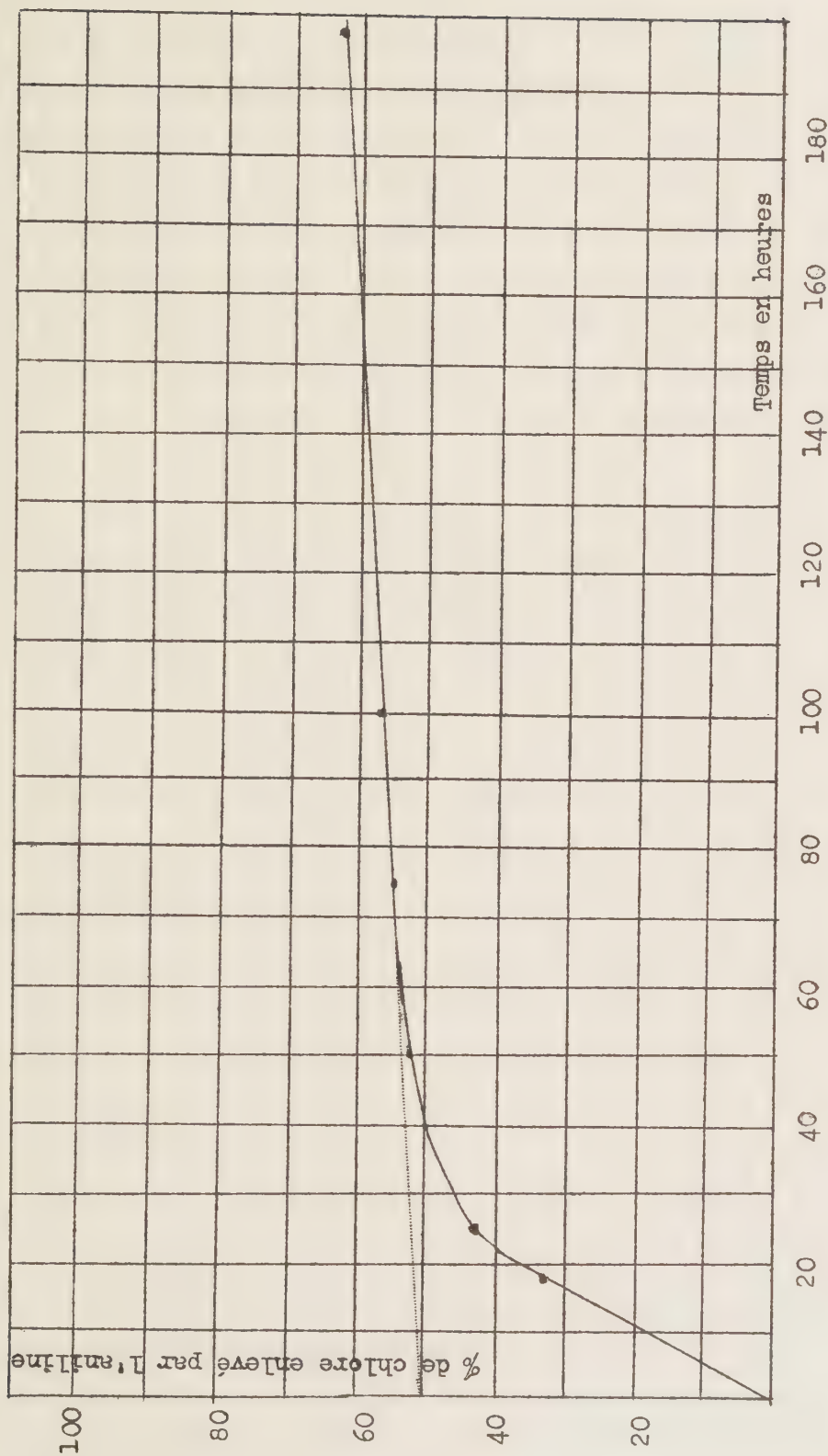


Figure 36 - Réactivité à l'aniline des caoutchoucs chlorés (25° C). Caoutchouc à 35,5 % de chlore.
% de chlore enlevé par l'aniline en fonction du temps.

Remarques - Quelques essais ont montré qu'il était difficile d'effectuer une étude similaire à la précédente sur le caoutchouc à 27% de chlore. A température peu élevée il est probable que la mauvaise solubilité des caoutchoucs peu chlorés fausse les résultats en empêchant une réaction homogène. Nous pouvons néanmoins admettre que le produit à 27% ne contient que du chlore allylique. En effet, s'il contenait du chlore sous une forme stable, l'étude effectuée à 100° révélerait sa présence, les réactions de dégradation si importantes soient-elles, ne pouvant provoquer la libération de la totalité de ce chlore. Ainsi ce produit laissé 15 heures à 80° ne perd que 3% de chlore.

Conclusions.

Le chlore fixé au début de la chloration est de nature allylique.

Vers 34-35% de chlore (2Cl/10C) une transformation interne fait passer un atome de chlore sur deux de la forme allylique à une forme stable.

Lorsque la chloration se poursuit, la teneur en chlore allylique croît à nouveau, passe par un maximum vers 40%, puis diminue pour devenir nulle entre 55 et 59% de chlore (vers 5Cl/10C).

A la disparition du chlore allylique semble correspondre l'apparition d'une forme de chlore moyennement réactive qui subsiste encore chez le caoutchouc complètement chloré.

INSTABILITE DES CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES

Les caoutchoucs partiellement chlorés soumis à des traitements thermiques subissent des variations structurales souvent importantes, qui vont se traduire par des modifications dans la réactivité du chlore. Le sens et l'intensité de ces modifications peuvent fournir d'utiles indications sur l'évolution de ces produits.

Mesures.

Nous avons choisi parmi les échantillons étudiés précédemment, trois d'entre eux présentant des teneurs en "chlore réactif" assez différentes. Ce sont les caoutchoucs à 27, 34 et 35,5% de chlore.

Ces produits sont soumis à un traitement de 15 heures à 80° en présence d'air. Nous déterminons ensuite selon la méthode déjà utilisée les courbes donnant les quantités de chlore enlevées par l'aniline à 100° en fonction du temps. Ces courbes ainsi que celles représentatives des produits à l'état initial, sont portées figure 37.

Interprétation des résultats .

Les teneurs en "chlore réactif" initiales et finales des trois échantillons, déduites de leurs courbes représentatives, sont portées dans le Tableau XII.

Nous remarquons que, au cours du traitement, le pourcentage de "chlore réactif" diminue assez fortement pour le caoutchouc à 27% de chlore, plus légèrement pour celui à 34% et augmente pour le caoutchouc à 35,5% de chlore, en donnant pour les trois produits des valeurs peu différentes.

Sachant que le caoutchouc subit vers 34-35% de chlore une transformation qui diminue fortement sa teneur en "chlore réactif", il semble que les produits à moins de 35% subissent une évolution analogue, mais moins poussée. Pour un produit ayant déjà subi cette transformation, l'évolution est contraire.

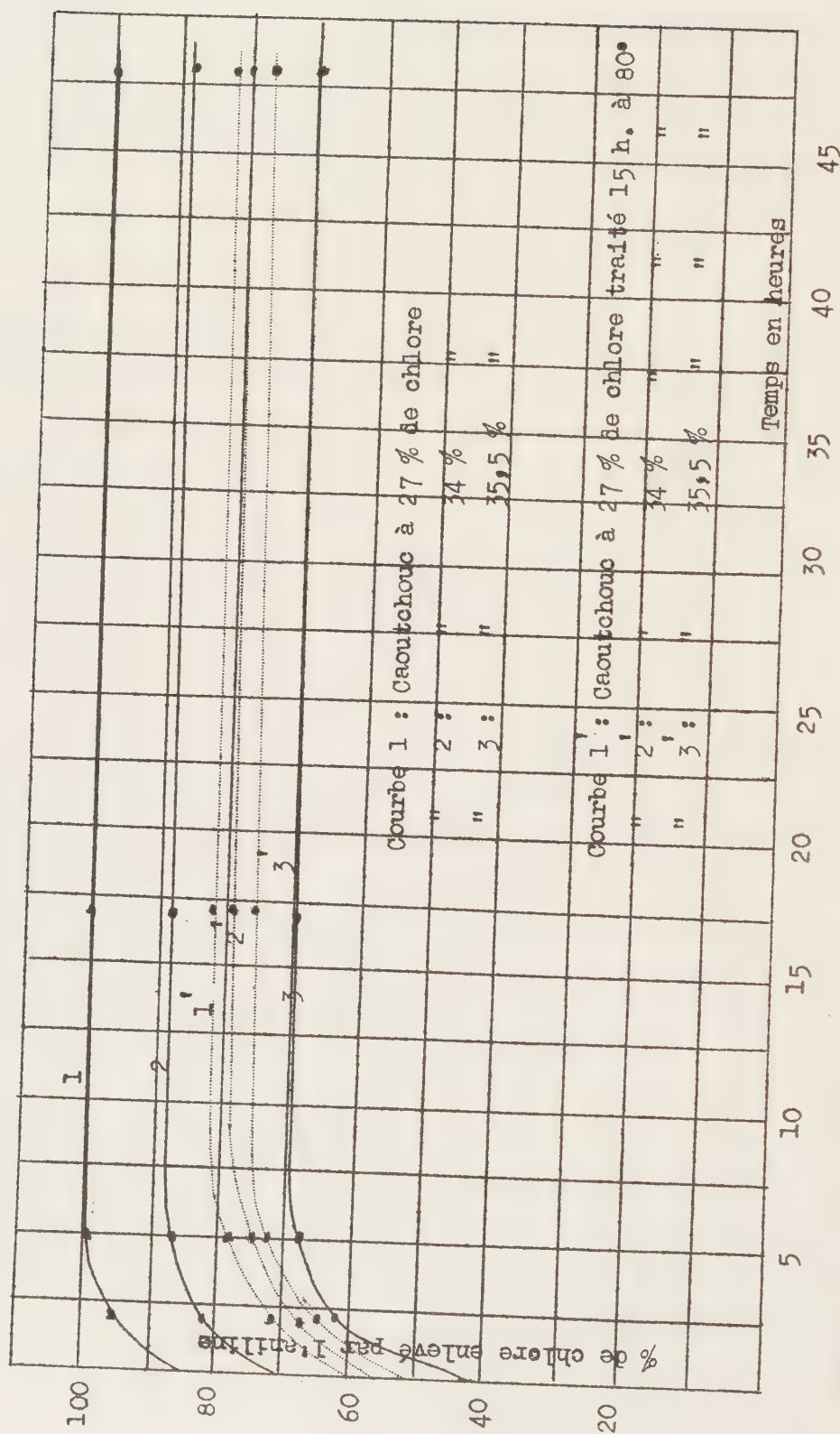


Figure 37 - Réactivité à l'aniline des caoutchoucs chlorés (100° C). Caoutchoucs à 27, 34, 35,5 % de chlore. % de chlore enlevé par l'aniline en fonction du temps avant et après un traitement de 15 heures à 80°.

TABLEAU XII

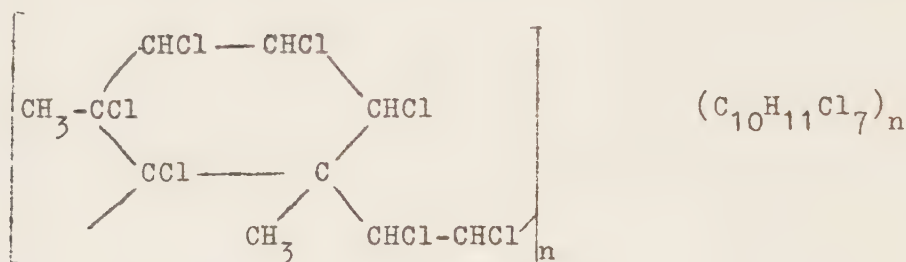
Teneur en chlore		% "chlore réactif"	
%	Nombre Cl/10C	avant traitement	après traitement
27	1,40	100	82
34	1,95	87,5	78
35,5	2,07	68	75

° ° °

CONCLUSIONS GENERALES

Ces travaux font suite à ceux de R. Alliot sur les caoutchoucs chlorés à refus.

Cet auteur a montré que les caoutchoucs complètement chlorés, quoique présentant une grande dispersion moléculaire, sont homogènes dans leur composition et correspondent à la formule cyclique :



Cette formule suppose, au cours de la chloration, des variations structurales importantes.

Aussi, est-ce à l'étude du mécanisme de chloration que nous avons consacré nos recherches.

Par fractionnement de caoutchoucs de plus en plus chlorés, nous avons montré que en-dessous de 35% de chlore (2 Cl/10 C), ces produits sont fortement hétérogènes et contiennent tous une première fraction titrant près de 35% à côté de fractions beaucoup moins chlorées. Au-delà de 35%, les produits sont sensiblement homogènes, mais présentent cependant presque toujours une dernière fraction légèrement moins chlorée.

Une étude des dimensions moléculaires par viscosimétrie et osmométrie nous a ensuite fourni les renseignements suivants :

- Il se produit dans le premier stade de la chloration (0 à 35% de chlore) un raccourcissement très important des chaînes moléculaires.

- Au-delà de 35%, les dimensions des macromolécules ne semblent plus guère varier, mais les mesures sont perturbées par des phénomènes physiques d'associations moléculaires, particulièrement nets entre 50 et 55% de chlore.

- Il se produit vers 33-35% de chlore un changement structural avant lequel les produits peu chlorés ont un comportement viscosimétrique et osmométrique anormal.

D'autre part, l'analogie des spectres infra-rouges du cyclohexane et du caoutchouc à 35% de chlore semble devoir faire attribuer à ce dernier produit une structure cyclique (cycles en C_6). Le passage de la forme linéaire à cette forme cyclisée se fait en deux étapes. En effet, il y a d'abord évolution spectrale régulière jusqu'à 34-35% de chlore suivie en ce point d'une variation brusque. Au-delà de 35% la chloration se poursuit sans nouveau changement de structure. Les dernières doubles liaisons disparaissent vers 55% de chlore.

Enfin, l'étude de la réaction de l'aniline sur les caoutchoucs chlorés nous a montré que le chlore fixé au début de la chloration est de nature allylique, et que vers 35% (2 Cl/10 C) une transformation fait passer un atome de chlore sur deux de la forme allylique à une forme stable. Lorsque la chloration se poursuit, la teneur en chlore allylique croît à nouveau, passe par un maximum vers 40%, puis diminue pour devenir nulle entre 55 et 59% de chlore (vers 5 Cl/10 C). A cette disparition du chlore allylique semble correspondre l'apparition d'une forme de chlore moyennement réactive qui subsiste encore chez les caoutchoucs fortement chlorés.

Nous avons en outre abordé au cours de nos recherches un autre aspect du problème des caoutchoucs partiellement chlorés, leur instabilité. Nous avons montré que l'évolution de ces produits à l'état solide en présence d'air est la résultante de deux séries de réactions, toutes deux favorisées par la température :

- réactions d'oxydation (brunissement, fragilité)
- réactions intermoléculaires (insolubilisation)

En ce qui concerne les phénomènes d'oxydation, l'instabilité passe par un maximum vers 12% de chlore pour diminuer ensuite régulièrement jusqu'à 34-35% et subir en ce point une variation brusque. Au-delà, les caoutchoucs chlorés sont beaucoup plus stables.

Quant aux réactions intermoléculaires, faciles chez les produits peu chlorés, elles deviennent elles-aussi, beaucoup plus difficiles à partir de 34-35% de chlore.

En solution les caoutchoucs partiellement chlorés subissent une évolution analogue, quoique beaucoup moins intense. Réactions de dégradation et surtout réactions intermoléculaires sont favorisées par la concentration.

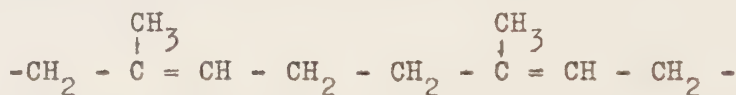
L'instabilité des caoutchoucs peu chlorés se traduit en outre par le passage d'une partie du chlore de la forme allylique à une forme stable. A 35% de chlore le caoutchouc semble subir une évolution inverse (augmentation de la teneur en chlore labile).

A la lumière de ces résultats, il est logique d'avancer un mécanisme de chloration qui explique tous les phénomènes constatés au cours de cette étude.

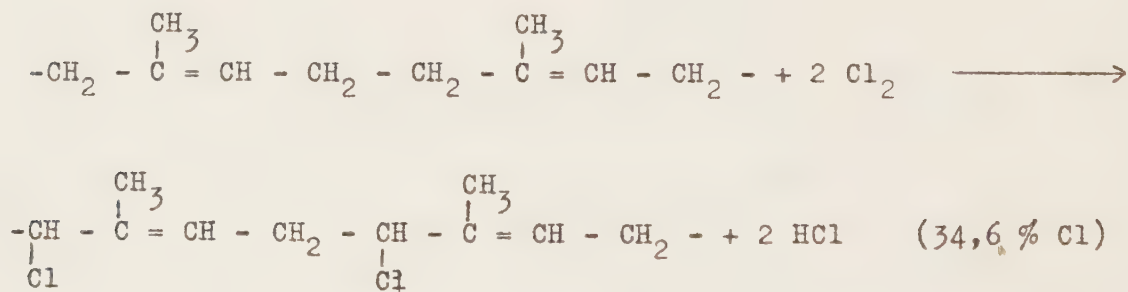
Mécanisme de chloration.

Ayant affaire non à des moléculaires simples, mais à un polymère, il nous faut étudier successivement la chloration à l'échelle du maillon élémentaire et à l'échelle de la macromolécule.

Chloration à l'échelle du maillon élémentaire - Considérons une fraction de chaîne polyisoprénique constituée par deux enchainements en C₅ :



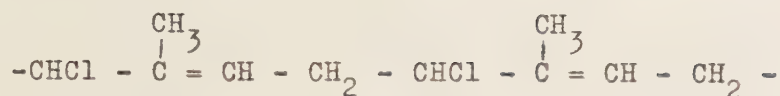
Le chlore fixé au début de la chloration est de nature allylique. La fixation d'halogène en α de la double liaison se fait du côté du carbone le plus substitué. Nous avons donc :



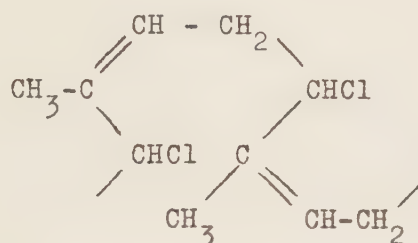
Cette réaction est pratiquement instantanée.

Les groupes $-\text{CHCl} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH} -$ sont très réactifs et présentent de ce fait une très grande affinité les uns vis à vis des autres. En effet, une double liaison en α par rapport à une autre fonction provoque une augmentation de réactivité de chacune des deux fonctions.

Aussi l'enchaînement :



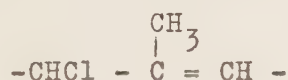
a-t-il une structure pseudocyclique :



C'est au passage de la forme linéaire du caoutchouc à cette forme pseudo-cyclique que l'on doit attribuer :

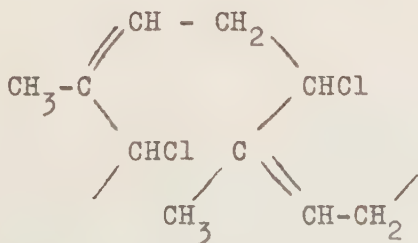
- 1°) les variations spectrales importantes que l'on note avant même que la cyclisation réelle ait lieu,
- 2°) la diminution de longueur des chaînes macromoléculaires mise en évidence par l'étude viscosimétrique et osmométrique des caoutchoucs peu chlorés.

L'affinité des groupes réactifs :



vis à vis les uns des autres explique d'autre part les phénomènes d'associations moléculaires mis en évidence chez les caoutchoucs peu chlorés en solution, phénomènes qui sont d'autant plus importants que la concentration est plus forte et par suite les macromolécules plus rapprochées.

L'enchaînement :



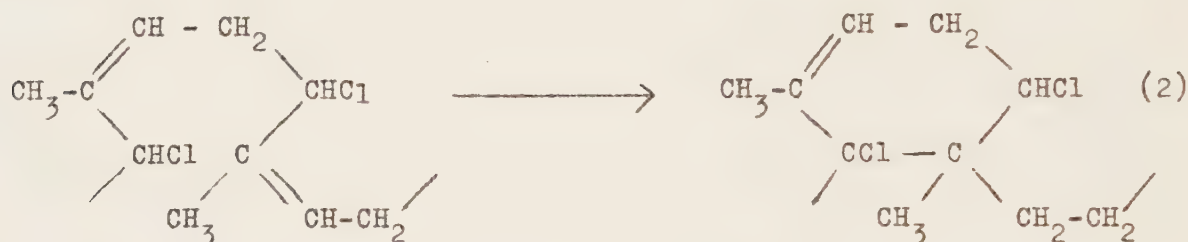
réagit ensuite sur lui-même avec formation d'un cycle vrai. Par suite de la mobilité de l'atome d'hydrogène, il y a en effet addition du C-H α -méthylénique d'un groupe réactif sur la double liaison activée du groupe

voisin :



L'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone de la double liaison le moins substitué selon la règle de Markownikov.

La réaction s'écrit :



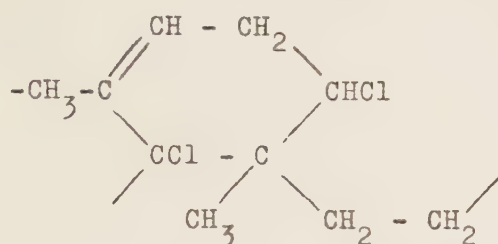
Cette cyclisation est lente par rapport à la réaction précédente (fixation de chlore).

Elle fait disparaître la moitié des doubles liaisons et par suite passer un atome de chlore allylique sur deux de la forme labile à une forme stable. Il en résulte une augmentation nette de stabilité aussi bien en ce qui concerne l'oxydation qu'en ce qui concerne l'insolubilisation. Rappelons que l'insolubilisation est provoquée par des réactions intermoléculaires qui sont particulièrement faciles chez les caoutchoucs peu chlorés, non cyclisés. En effet, à l'état solide, ou même en solution concentrée, un groupe réactif :



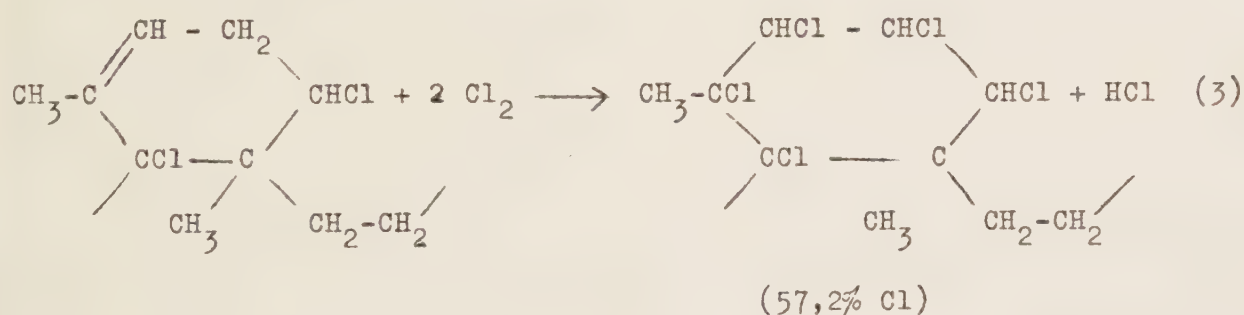
d'une chaîne macromoléculaire, au lieu de réagir avec son voisin pour donner un cycle, pourra réagir suivant le même processus avec un groupe réactif d'une chaîne suffisamment rapprochée, créant ainsi une liaison intermoléculaire. Cette réaction, comme la cyclisation, abaisse la teneur en chlore allylique.

La chloration se poursuit ensuite sur le produit cyclisé :



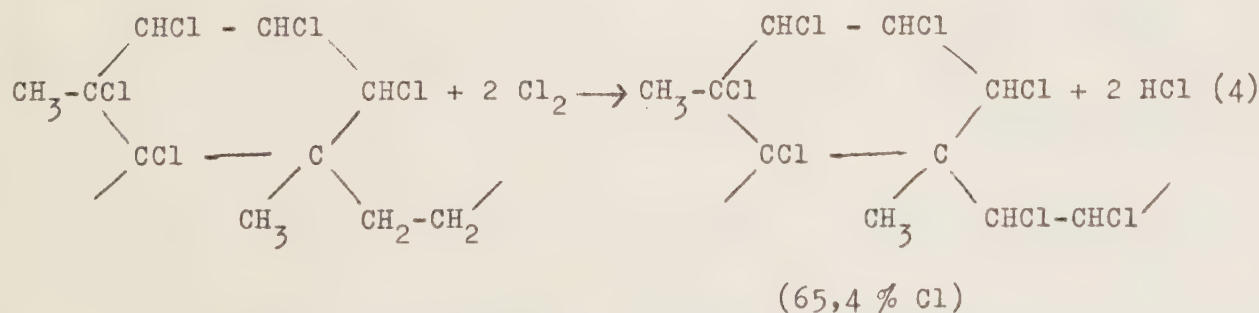
Le chlore semble devoir se fixer simultanément en α de la double liaison restante par substitution et sur la double liaison par addition.

L'augmentation du pourcentage de chlore allylique de 35% à 40% de chlore indiquerait qu'au début, la substitution l'emporte sur l'addition. Quoiqu'il en soit on peut écrire :

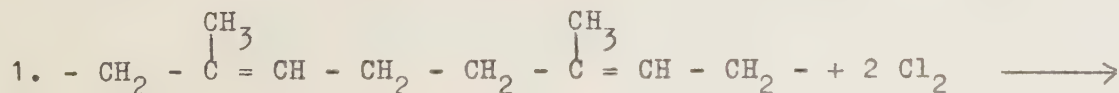


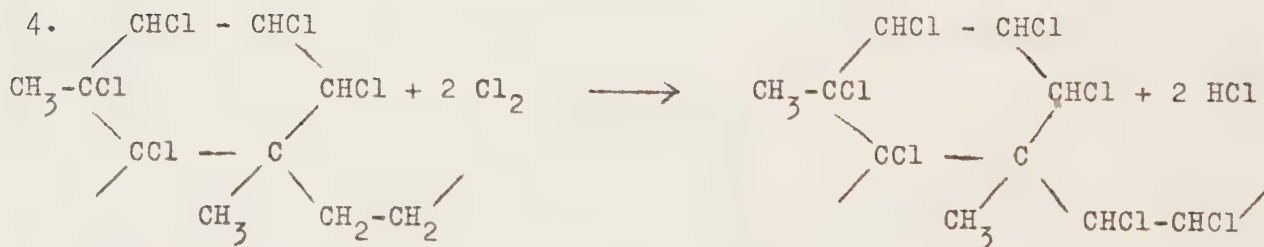
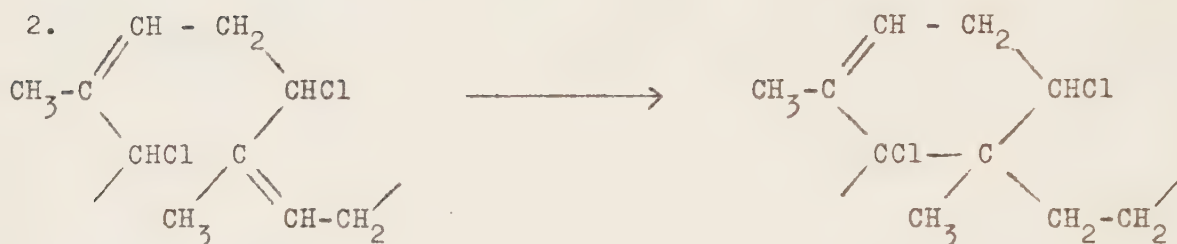
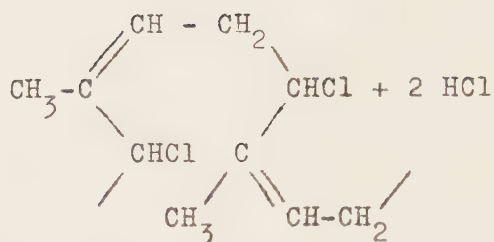
Ce composé à 57% de chlore ne contient plus ni double liaison, ni évidemment de chlore allylique. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux.

Le dernier stade de la chloration est une réaction de substitution :

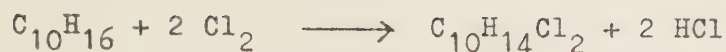


En résumé, la chloration semble obéir au mécanisme suivant :





Ce mécanisme réactionnel est en accord avec le schéma proposé par Bloomfield :



auquel il apporte nombre de précisions.

Chloration à l'échelle macromoléculaire - Dès les premiers instants de l'action du chlore, il y a formation de produits à 34-35% à côté de produits beaucoup moins et même très peu chlorés. Autrement dit, nous avons des macromolécules dont tous les maillons en C_{10} obéissent à la formule $C_{10}H_{14}Cl_2$ à côté de macromolécules dont un petit nombre seulement de maillons sont dichlorés. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette hétérogénéité :

- Ou bien la fixation du chlore sur une macromolécule deviendrait de plus en plus facile jusqu'à 34-35% de chlore par suite du "dérroulement" de celle-ci sous l'action des atomes de chlore déjà fixés.
- Ou bien, et c'est cette seconde hypothèse qui semble la plus plausible, la chloration s'effectuerait de façon hétérogène, par suite seulement de la rapidité de la réaction. Le chlore arrivant dans la masse réactionnelle saturerait à 35% les macromolécules les plus rapprochées sans atteindre les autres.

Un Maillon en C_{10} ayant fixé deux atomes de chlore, la cyclisation peut intervenir. Mais celle-ci étant très lente par rapport à la fixation de chlore, la saturation complète (à 35%) d'une macromolécule se produira avant qu'il y ait cyclisation sensible. C'est pour cette raison que les fractions peu chlorés ne sont pas cyclisées quoique présentant des chaînons saturés et que les fractions à 34-35% de chlore elles-mêmes contiennent des produits peu cyclisés.

La chloration ne se poursuivra au-delà de 35% de chlore qu'à deux conditions :

- que les produits susceptibles d'être chlorés soient cyclisés,
- qu'il n'y ait plus de macromolécules à moins de 35% de chlore, la fixation de nouveaux atomes de chlore s'effectuant de façon préférentielle sur ces dernières.

Au-delà de 35% de chlore, la vitesse de chloration étant assez faible, il y aura une bonne répartition du chlore au sein de la masse réactionnelle et les produits obtenus seront sensiblement homogènes.

Remarque.

Les caoutchoucs titrant plus de 35% de chlore, quoique sensiblement homogènes, contiennent tous une dernière fraction légèrement moins chlorée. Ce phénomène était attribué à la présence d'impuretés. Mais il peut avoir aussi une autre cause. En effet, ce produit moins chloré est sans doute constitué par les dernières macromolécules arrivant à 35% et qui ne sont pas encore cyclisées, alors que la chloration se poursuit déjà sur la majeure partie du polymère. D'où un léger retard dans la chloration de cette dernière fraction.

o
o o
o

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) Davis et Blake, The Chemistry and Technology of Rubber, p.663.
- (²) H.Traun, Versuch einer Monographie des Kautschuks (1859).
- (³) G.A. Engelhard et H.H.Day, Br.américain 26.175 (1859).
Br.anglais 2.734 (1859).
- (⁴) R.F.H.Havemann, Br.anglais 2762 (1859).
- (⁵) R.F.H.Havemann, Br.américains 31.240 et 31.241 (1861).
- (⁶) F.Marquard, Br.américain 51.331 (1865).
- (⁷) H.J.Gladstone et W.Hibbert, J.Chem.Soc. 53, 682, (1888).
- (⁸) S.J.Peachey, Br.anglais 1894 (1915).
- (⁹) J.P.Baxter et J.G.Moore, J.Soc.Chem.Ind., 57, 327, (1938).
- (¹⁰) J.Hoekstra, Rubber Chem.Techn., 13, 582 (1940).
- (¹¹) J.Mac Gavack, Ind.Eng.Chem., 15, 961 (1923)
- (¹²) J.P.Baxter, J.Soc.Chem.Ind.; Chem. and Ind. 55, 407, (1936)
- (¹³) F.Kirchhof, Gummi-Ztg., 46, 497 (1932).
- (¹⁴) A.Nielsen, Kautschuk, 2, 167 (1933).
- (¹⁵) G.F.Bloomfield, J.Chem.Soc. 289 (1943).
- (¹⁶) R.Alliot, Contribution à l'étude de la composition et de la structure des caoutchoucs chlorés à refus - Thèse Lyon 1952.
- (¹⁷) G.F.Bloomfield, J.Chem.Soc., 114, (1944).
- (¹⁸) H.Staudinger et H.J.Staudinger, J.Prakt.Chemie, 162, 148 (1943).
- (¹⁹) E.H.Farmer, Advances in Colloid Science, New-York 304, (1946).
- (²⁰) G.J. Van Amerongen, C.Koningsberger et G.Salomon, J.Polym.Science, 5, 639 (1950).
- (²¹) G.Salomon, A.Chr.Van der Schee, J.A.A. Ketelaar et B.J. Van Eyk, Faraday Society Discussion, 9, 291 (1950).

- (²²) J. Le Bras et A. Delalande. Les dérivés chimiques du caoutchouc, Dunod Ed. 1950.
- (^{22bis}) C.S. Ramakrishnan, D. Raghunath et J.B. Pande, Trans.Inst.Rubber. Ind., 29, 190, (1953).
- (²³) F.C.Dyche-Teague, Br.américains 1.826.275 (1931).
- (²⁴) Parr, J.Am.Chem.Soc., 30, 764, (1908).
- (²⁵) R.Allirot, C.R., 231, 1065, (1950).
- (²⁶) W.Kuhn. Coll. Zs., 68, 2 (1934).
- (²⁷) Lansing et E.O. Kraemer, J.Amer.Chem.Soc., 57, 1369 (1935).
- (²⁸) E.O.Kraemer, J.Franklin Inst., 1, 231, (1941).
- (²⁹) M.H.Fuoss et D.J. Mead, J.Phys.Chem., 47, 59, (1943).
- (³⁰) R. Houwink, J.Prakt.Chem., 157, 15 (1941).
- (³¹) R.Allirot et L.Orsini, J.Chim.Phys., 49 n°7 et 8, 422 (1952).
- (³²) W.S.Richardson et A.Sacher, J. of Polymer Science, X n°4, 353-70 (1953).
- (³³) R.A.Saunders et D.C. Smith, J.Appl.Phys., 20, 953 (1949)
- (³⁴) G.Salomon, C.Koningsberger et A.J.Ultée, Proceedings of the Second Rubber Technology Conference, London, p.109 (1948).

TABLE des MATIERES

	<u>Pages</u>
Introduction	1
<u>Chapitre I.</u> Préparation de caoutchoucs partiellement chlorés..	7
Chloration	7
Purification des produits	9
Précautions générales à prendre dans l'étude des caoutchoucs partiellement chlorés	9
<u>Chapitre II.</u> Degré d'homogénéité des caoutchoucs partiellement chlorés	11
Fractionnement	11
Dosage du chlore	13
Hétérogénéité des caoutchoucs peu chlorés - Homo- généité des caoutchoucs plus chlorés	14
<u>Chapitre III.</u> Dimensions moléculaires des caoutchoucs partielle- ment chlorés	20
Variations de viscosité au cours de la chloration.	20
Relations viscosité - Masse moléculaire	24
Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés en solution - Influence de la concentration.....	41
<u>Chapitre IV.</u> Structure infrarouge des caoutchoucs partiellement chlorés	50
Evolution du spectre en fonction du taux de chlo- ration	50
Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés à l'état solide	59
<u>Chapitre V.</u> Réactivité à l'aniline des caoutchoucs chlorés....	72
Réactivité des atomes de chlore fixés au cours de la chloration	72
Instabilité des caoutchoucs partiellement chlorés.	83
Conclusions Générales	86
Bibliographie	95

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LES DERIVES CYCLISES DU CAOUTCHOUC

Vu :

Les Membres du Jury:

MM. M.PRETTRE

J.COLONGE

R.PÂRIS

Vu et Approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 18 Mai 1954

Le Recteur,
Président du Conseil de l' Université

A.ALLIX

